

**SÉRGIO RIBEIRO FROIS**

**UTILIZAÇÃO DE FASES MINERAIS DIRECIONADAS PARA A  
CONCENTRAÇÃO E ESPECIAÇÃO DE ÍONS Cr(III) E Cr(VI)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre em Química, Programa  
de Pós-graduação em Química da UFPR (PPGQ-  
UFPR)

**Orientador:** Prof. Dr. Gilberto Abate

**Co-orientador:** Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

**Curitiba**

**2010**

Dedico este trabalho à minha família.

## **Agradecimentos**

À Deus.

À minha família pelos anos de incentivo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Gilberto Abate, pela orientação, disposição e pelas informações recebidas durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi pela colaboração na orientação deste trabalho, bem como pelo empréstimo de equipamentos e doação de reagentes.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, e ao Programa de Pós Graduação em Química pelo apoio recebido.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA) onde este trabalho foi realizado.

Aos colegas do Laboratório de Química Ambiental e de Materiais (LABQAM) pelo apoio prestado.

Aos colegas estagiários Ronaldo e Tatyane pelo apoio prestado nos vários experimentos.

Às colegas doutorandas Vanessa e Mônica pelas várias dicas, orientações e apoio nas análises com ICP.

Ao colega Edson Nossol pelo apoio recebido nas análises de DRX.

Às Técnicas do Laboratório de Microscopia Eletrônica da UFPR, em especial a Márcia pelo empenho.

Aos grandes companheiros Alessandro Bail e Clayton pela disposição prestada nos vários momentos de dificuldades no laboratório, principalmente nas técnicas de UV-Vis e IR.

Aos Técnicos de Laboratório do Departamento de Química pelo apoio prestado.

Ao Prof. Fernando Wypych pelo auxílio com relação aos argilominerais.

E a todos os amigos que de uma forma ou de outra contribuíram para realização desse trabalho e pelos momentos de descontração.

<b>SUMÁRIO</b>	<i>página</i>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS.....</b>	<b>viii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>x</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
1.1. Íons de metais tóxicos.....	02
1.1.1. <i>O cromo e suas espécies iônicas.....</i>	03
1.1.2. <i>Cromo na saúde humana.....</i>	05
1.1.3. <i>Reações Químicas do Tratamento .....</i>	07
1.2. Argilominerais.....	07
1.3. Interação de metálicos com argilominerais.....	10
1.4. Métodos analíticos direcionados à quantificação e especiação de íons cromo.....	11
<b>2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>18</b>
2.1. Objetivo geral.....	18
2.2. Objetivos específicos.....	18
2.3. Justificativa.....	19
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>20</b>
3.1. Reagentes e amostras.....	20
3.2. Equipamentos e materiais.....	20
3.3. Tratamento da montmorilonita-K10 e da vermiculita.....	22
3.4. Preparo da curva analítica para determinação de Cr (VI) por espectrofotometria....	22
3.5. Determinação gravimétrica de cromo sob a forma de BaCrO <sub>4</sub> .....	23
3.6. Preparo da curva analítica para determinação de Cr(III) por espectrofotometria....	23
3.7. Determinação de Cr(III) na presença de Cr(VI).....	24
3.8. Estudo de variáveis relacionadas ao processo de sorção e dessorção em MTK-K10.....	24
3.9. Estudo de sorção e de dessorção do Cr(III) e Cr(VI) separadamente pelos minerais VTK e MTK-K10.....	25
3.10. Estudo de sorção do Cr(III) e Cr(VI) juntos em MTK-K10.....	26
3.11. Preparo da curva analítica para Cr(VI) por ICP-OES.....	26

3.12. Determinação de Cr(III) e Cr(VI) por ICP-OES.....	27
3.13. Espectro FTIR para o mineral montmorilonita.....	27
3.14. Análise da montmorilonita – K10 por Difração de Raio-X.....	28
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>29</b>
4.1. Remoção de interferentes e saturação dos argilominerais.....	29
4.2. Distribuição granulométrica para a montmorilonita (MTK-K10) e para a vermiculita.....	29
4.3. Difração de raio-X para a montmorilonita (MTK-K10) e para a vermiculita.....	31
4.4. Espectro FTIR para o mineral montmorilonita.....	33
4.5. Perfil espectroscópico do complexo formado entre a DFC e o Cr(VI) .....	34
4.6. Curvas analíticas para determinação de Cr(VI) por espectrofotometria na região do visível.....	36
4.7. Determinação gravimétrica de cromo sob a forma de BaCrO <sub>4</sub> .....	37
4.8. Curvas analíticas para determinação de Cr(III) por espectrofotometria na região do visível.....	38
4.9. Determinação de Cr(III) na presença de Cr(VI).....	40
4.10. Estudo de variáveis relacionadas ao processo de sorção e dessorção na MTK-K10.....	41
4.11. Estudo de sorção do Cr (III) e Cr(VI) pelo argilomineral VTK .....	44
4.12. Avaliação das soluções das provas em branco.....	46
4.13. Estudo de sorção do Cr(III) e Cr(VI) separados em MTK-K10.....	48
4.14. Estudo de sorção do Cr(III) e Cr(VI) juntos em MTK-K10.....	50
4.15. Curva analítica para Cr(VI) por ICP-OES.....	54
4.16. Análise de sorção do Cr(VI) e do Cr(III) separados em MTK-K10 utilizando determinação por ICP-OES .....	55
4.17. Sorção de Cr(VI) e do Cr(III) juntos em MTK-K10 utilizando determinação por ICP-OES.....	56
4.18. Aplicação do método proposto para especiação do cromo.....	57
4.18.1. <i>Neutralização das amostras</i> .....	58
4.19. Determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostra de efluente aquoso e comparação da técnica ICP / MTK-K10 com o método espectrofotométrico da DFC.....	58
4.20. Sorção de Cr(III) e de Cr(VI) em amostra de efluente aquoso para diferentes valores de pH .....	61

<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>63</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>65</b>

LISTA DE FIGURAS	página
<b>Figura 1 (a).</b> Diagrama para distribuição das espécies de cromo em solução ácida conforme o potencial.....	03
<b>Figura 1 (b).</b> Diagrama de Pourbaix para as espécies de cromo presentes em soluções aquosas aeradas diluídas e na ausência de qualquer agente complexante, que não H <sub>2</sub> O e OH <sup>-</sup> . A linha tracejada representa o pH das águas naturais.....	04
<b>Figura 1 (c).</b> Diagrama de Pourbaix para as espécies de cromo presentes em soluções aquosas aeradas diluídas e na ausência de qualquer agente complexante, que não H <sub>2</sub> O e OH <sup>-</sup> .....	04
<b>Figura 2.</b> Estrutura genérica da montmorilonita sob visão lateral e visão superior.....	09
<b>Figura 3.</b> Reação entre a difenilcarbazida (DFC) e íons CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	14
<b>Figura 4.</b> Distribuição granulométrica para montmorilonita-K10 da Aldrich depois de saturada com íons potássio (MTK-K10).....	30
<b>Figura 5.</b> Distribuição granulométrica para vermiculita saturada com íons potássio (VTK).....	30
<b>Figura 6.</b> Difrátogramas de raio X e espaçamento basal por reflexão em d(001)(Å) para montmorilonita.....	32
<b>Figura 7.</b> Difrátogramas de raio X e espaçamento basal por reflexão em d(001)(Å) para vermiculita <i>in natura</i> (a) e vermiculita saturada com íons potássio (b).....	33
<b>Figura 8.</b> Espectro de FTIR da montmorilonita-Na e montmorilonita-K10.....	34
<b>Figura 9.</b> Perfil espectroscópico do complexo formado na reação do Cr(VI) com DFC.....	35
<b>Figura 10.</b> Curva analítica obtida para a determinação de Cr(VI). Nível de confiança de 95%, <i>n</i> = 3. A = absorbância; C <sub>Cr</sub> = Concentração de Cr(III).....	37
<b>Figura 11.</b> Curva analítica obtida para a determinação de Cr(III). Nível de confiança de 95% <i>n</i> = 3; A = absorbância; C <sub>Cr</sub> = Concentração de Cr(III).....	40
<b>Figura 12.</b> Valores de absorbância das provas em branco das amostras de montmorilonita-K10 saturada com íons potássio.....	43
<b>Figura 13.</b> Valores de absorbância para as lavagens ácidas das amostras em branco, após tratamentos ácidos sucessivos. (a) Amostra de VTK; (b) Amostra de MTK-K10a,b.....	47
<b>Figura 14.</b> Triplicata das curvas analíticas para Cr(VI) em ICP-OES.....	54
<b>Figura 15.</b> Influência do pH na sorção das espécies de Cr(III) e Cr(VI) presentes em águas de efluentes galvânicos previamente tratados.....	62

## LISTA DE TABELAS

*página*

<b>Tabela 1.</b> Monitoramento do sinal de absorbância conforme o tempo de reação da DFC com o Cr(VI).....	35
<b>Tabela 2.</b> Grau de pureza do sal de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	38
<b>Tabela 3.</b> Comparação entre os valores de absorbância obtidos para ambas as espécies de Cr em contato com a DFC.....	38
<b>Tabela 4.</b> Comparação entre os valores de absorbância teóricos e práticos obtidos para o cromo oxidado e em contato com a DFC.....	39
<b>Tabela 5.</b> Determinação de Cr(VI) e Cr(III) simultaneamente em concentrações iniciais de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ ( $n = 3$ , nível de confiança de 95%).....	40
<b>Tabela 6.</b> Determinação de Cr(VI) e Cr(III) simultaneamente em concentrações iniciais de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ ( $n = 3$ , nível de confiança de 95%).....	40
<b>Tabela 7.</b> Análise de pH de soluções em contato com $0,100 \text{ g}$ de MTK-K10.....	41
<b>Tabela 8.</b> Análise de recuperação em termos das diferentes concentrações de Cr(III) e das várias etapas de dessorção ácida.....	43
<b>Tabela 9.</b> Valores de concentração e absorbância (entre parênteses) para os sobrenadantes do processo de sorção e dessorção do Cr(VI) e Cr(III) separadamente em VTK e avaliação da prova em branco.....	44
<b>Tabela 10.</b> Valores de concentração e absorbância (entre parênteses) para os sobrenadantes do processo de sorção e dessorção do Cr(VI) e Cr(III) separadamente em MTK-K10 e avaliação da prova em branco.....	48
<b>Tabela 11.</b> Valores dos percentuais de sorção e de dessorção, e sinais de absorbância (entre parênteses) para as fases sobrenadantes do Cr(VI) e Cr(III) separadamente, e avaliação das provas em branco.....	49
<b>Tabela 12.</b> Valores dos percentuais de sorção e de dessorção, e sinais de absorbância (entre parênteses) para as fases sobrenadantes do Cr(VI) e Cr(III) juntos, e avaliação das provas em branco.....	51
<b>Tabela 13.</b> Valores dos percentuais de sorção e de dessorção, e sinais de absorbância (entre parênteses) para as fases sobrenadantes do Cr(VI) e Cr(III) juntos, e avaliação das provas em branco.....	51
<b>Tabela 14.</b> Valores dos percentuais de sorção e de dessorção, e sinais de absorbância (entre parênteses) para as fases sobrenadantes do Cr(VI) e Cr(III) juntos, e avaliação das provas em branco.....	52
<b>Tabela 15.</b> Valores dos percentuais de sorção e de dessorção, e sinais de absorbância (entre parênteses) para as fases sobrenadantes do Cr(VI) e Cr(III) juntos, e avaliação das provas em branco.....	52
<b>Tabela 16.</b> Valores dos percentuais de sorção e de dessorção, e sinais de absorbância (entre parênteses) para as fases sobrenadantes do Cr(VI) e Cr(III) juntos, e avaliação das provas em branco.....	53



<b>Tabela 17.</b> Valores dos percentuais de recuperação de Cr(VI) nas fases sobrenadantes em contato com MTK-K10 ou VTK.....	55
<b>Tabela 18.</b> Valores dos percentuais de recuperação de Cr(VI) junto com o Cr(III) nas fases sobrenadantes em contato com MTK-K10 ou VTK.....	56
<b>Tabela 19.</b> Comparação entre cromo total previsto e cromo total obtido pela determinação por ICP-OES.....	57
<b>Tabela 20.</b> Comparação entre cromo total previsto e cromo total obtido pela determinação espectrofotométrica na região do visível utilizando a DFC.....	57
<b>Tabela 21.</b> Comparação entre o método espectrofotométrico (DFC) padrão de referência (APHA, 1995) e o método proposto utilizando a MTK-K10 como material espectralizador.....	59
<b>Tabela 22.</b> Resultado das determinações de Cr(III), Cr(VI) para a amostra D em diferentes valores de pH.....	62

## LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

A	Absorbância
AAS	Espectrometria de absorção atômica
APHA	American Public Health Association
$C_{Cr}$	Concentração de cromo
$C_{H^+}$	Concentração de $H^+$
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DFC	1,5-Difenilcarbazida
DL <sub>50</sub>	Dose letal que mata 50 % da população
DQUI	Departamento de Química
DTPA	Ácido dietilenodiaminopentacético
$E^\circ$	Potencial padrão de redução
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
EPA	Environmental Protection Agency
FTIR	Infra-vermelho por transformada de Fourier
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica por forno de grafite
GQA	Grupo de Química Ambiental
ICP-OES	Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado
ICP-MS	Espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado
LD	Limite de detecção
LMP	Limite máximo permitido
LQ	Limite de quantificação
LQAA	Laboratório de Química Analítica Ambiental
M	Muscovita
$M^+$	Íon metálico monovalente
mA	Miliampere
mesh	Número de aberturas por polegada linear de uma peneira
MT	Montmorilonita natural
MTCr-K10	Montmorilonita-K10 saturada com íons cromo (III)
MTH <sup>+</sup>	Montmorilonita-K10 saturada com íons $H^+$
MTK	Montmorilonita sódica saturada com íons potássio
MTK10	Montmorilonita-K10
MTK-K10	Montmorilonita-K10 saturada com íons potássio
$n$	Número de amostras
NIST	National Institute of Standards and Technology

NR	Não realizado
PDCA	Piridina-2,6-dicarboxílico
pH	Potencial hidrogeniônico
Q	Quartzo
<i>r</i>	Coeficiente de correlação
RSD	Desvio padrão relativo
<i>s</i>	Estimativa do desvio padrão
SWY-2	Nomenclatura da montmorilonita sódica (Padrão Internacional)
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV-VIS	Ultra-violeta visível
VT	Vermiculita
VTK	Vermiculita saturada com íons potássio
VHE	Vermiculita com hidróxi-Al entre lamelas

## RESUMO

As fases minerais vermiculita (VT) e montmorilonita-K10 (MT), previamente tratadas em meio ácido e saturadas com íons  $K^+$ , foram empregadas em um estudo de sorção e dessorção das espécies de Cr(III) e Cr(VI) para fins de concentração e de especiação. O Cr(III) foi sorvido em torno de 100% para as duas fases minerais estudadas. O Cr(VI) não foi sorvido significativamente por esses materiais, ficando na fase sobrenadante, viabilizando assim a possibilidade de especiação em efluentes e em águas naturais utilizando as fases minerais vermiculita ou montmorilonita saturadas com íons  $K^+$ . Foi utilizado o método padrão empregando o reagente 1,5-difenilcarbazida (DFC), como forma de quantificação das espécies de Cr(III) e Cr(VI).

Foi investigado o valor de pH para o processo de sorção, tempos de contato para a sorção e dessorção e a massa das fases minerais. As melhores condições observadas foram: valores de pH próximos de neutro, tempo de contato em torno de 1 minuto e massas das fases minerais entre 0,025 e 0,100 g. Para o estudo do processo de dessorção do Cr(III), foi utilizado ácido nítrico em concentração de  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  sendo empregado tempo de contato de 10 minutos sob agitação. Pelo processo de dessorção, a MTK-K10 em meio ácido, possibilitou a recuperação do Cr(III) em torno de 89%, contudo, a VTK liberou uma série de interferentes o que inviabilizou a quantificação pelo método da DFC.

As fases minerais VTK e MTK-K10, foram também utilizadas com o objetivo de realizar análise de especiação, onde o Cr(III) foi totalmente sorvido, sendo o Cr(VI) determinado em solução utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Ótica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). O Cr(VI) foi recuperado livre de sorção em torno de 100%, comprovando a ótima performance dos minerais como especiadores. Ainda para fins de comparação dos métodos analíticos de referência e proposto, foram avaliadas quatro amostras de efluentes aquosos, utilizando a MTK-K10 como fase sorvente, sendo obtidos resultados bastante satisfatórios.

## ABSTRACT

The mineral phases vermiculite (VT) and montmorillonite-K10 (MT), treated under acidic medium and saturated with  $K^+$  ions were employed in a sorption and desorption study of Cr(III) and Cr(VI) species, for preconcentration and speciation purposes. The Cr(III) ion showed sorption process close to 100% for both mineral phases. On the other hand, a neglecting sorption of Cr(VI) was observed for these materials, remaining in the supernatant aqueous phases, providing the possibility of speciation in effluents and natural waters, employing the mineral phases of vermiculite or montmorillonite K-10, both saturated with  $K^+$  form. The 1,5-diphenylcarbazide (DFC) method was used for the quantification of the species Cr(III) and Cr(VI).

It was studied the pH value for the sorption process, contact time for sorption and desorption and the mass of the mineral phases. The more appropriate conditions were: pH values near the neutral, contact time close to 1 minute, and the amount of mineral phases between 0.025 and 0.100 g. For the Cr(III) desorption process study, it was used  $2.0 \text{ mol L}^{-1}$  nitric acid for 10 minutes of contact time under agitation. This acid medium provided the recovery of Cr(III) near 89% for MTK-K10, although, several interferents were released for VTK desorption study, hindering the determination using the DFC method.

The VTK and MTK-K10 mineral phases, were also employed aiming to perform speciation analysis, being the Cr(III) completely sorbed and the Cr(VI) quantified in solution by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). The Cr(VI) showed no sorption process with recovery values close to 100%, that confirm the great performance of the mineral phases for speciation purposes. Also, in order to compare the standard and proposed analytical methods, four effluent water samples were evaluated, using MTK-K10 as sorbent phase, that provided good results.

## 1. INTRODUÇÃO

A permanência dos seres vivos na Terra é dependente de vários fatores, sendo um em especial, a água. Porém, a humanidade há milênios vem desenvolvendo processos que de uma maneira ou outra acaba por poluir as grandes reservas hídricas no planeta.

A presença de substâncias químicas potencialmente tóxicas em concentrações elevadas nos solos, ar e nos ecossistemas aquáticos é resultado direto do avanço da industrialização e da urbanização (TARLEY e ARRUDA, 2003; FATMA, 2004).

Dentre os causadores dessa poluição exacerbada, inclui-se o avanço tecnológico imposto pelo ser humano que apesar de trazer uma infinidade de melhorias e conforto na qualidade de vida, vem sendo muito questionado devido aos efeitos causados ao meio ambiente, muitas vezes de modo irreversível (ABATE, 2003). A maioria dos resíduos tem por origem:

- indústrias de diversos segmentos que podem apresentar um potencial poluidor devastador, principalmente, pela infinidade de matérias primas e produtos acabados diferentes; como exemplo cita-se o problema da presença de metais tóxicos em cimento e o uso desse produto para a construção de estruturas que serão utilizadas como reservatório de água. Isso pode conduzir à contaminação da água pela lixiviação de íons metálicos solúveis como Cr(VI) que são extremamente tóxicos aos seres vivos (MATOS, 2009);
- esgotos domésticos que lançados diretamente nos rios geram uma carga de matéria orgânica muito elevada o que dificulta a degradação por autodepuração (PHILIPPI JÚNIOR, 1992);
- troca de materiais retornáveis por descartáveis, aumentando a quantidade de embalagens que tem como destino os lixões que acabam por gerar o chorume, substância potencialmente tóxica, que por muitas vezes é lixiviado para corpos aquáticos (FRANCISQUETTI, 2004);
- o grande emprego de agroquímicos, especialmente herbicidas e pesticidas que se por um lado facilita a geração de alimentos para suprir as necessidades da humanidade, por outro porém, devido ao potencial poluidor, afeta regiões agrícolas contaminando águas para abastecimento público e interferindo na vida da fauna e flora aquática.

O crescimento das cidades, associado com o aumento do recebimento dos resíduos líquidos industriais nas redes públicas de esgotos ou diretamente nos cursos d'água, tem ampliado a extensão dos trechos poluídos, comprometendo a qualidade das águas para abastecimento público, fins industriais, recreativos ou práticas desportivas, causando danos aos peixes e à indústria da pesca, prejuízos às propriedades do entorno, à agricultura e

pecuária, à fauna natural que inclui as aves migrantes e animais selvagens, à regularização das águas para finalidades múltiplas ou específicas e à drenagem, enfim, dificultando inclusive a autodepuração dos cursos d'água (PHILIPPI JÚNIOR, 1992; SILVEIRA, 1999; SARDINHA *et al*, 2008).

Há alguns anos as indústrias de uma maneira geral vêm cada vez mais se preocupando com o descarte de resíduos no meio ambiente. Esse fato se deve especialmente ao desenvolvimento da legislação, além da pressão de ambientalistas e do interesse em agregar valor aos produtos. Dessa forma, a química limpa torna-se uma preocupação de pesquisadores do mundo inteiro (MATOS, 2006).

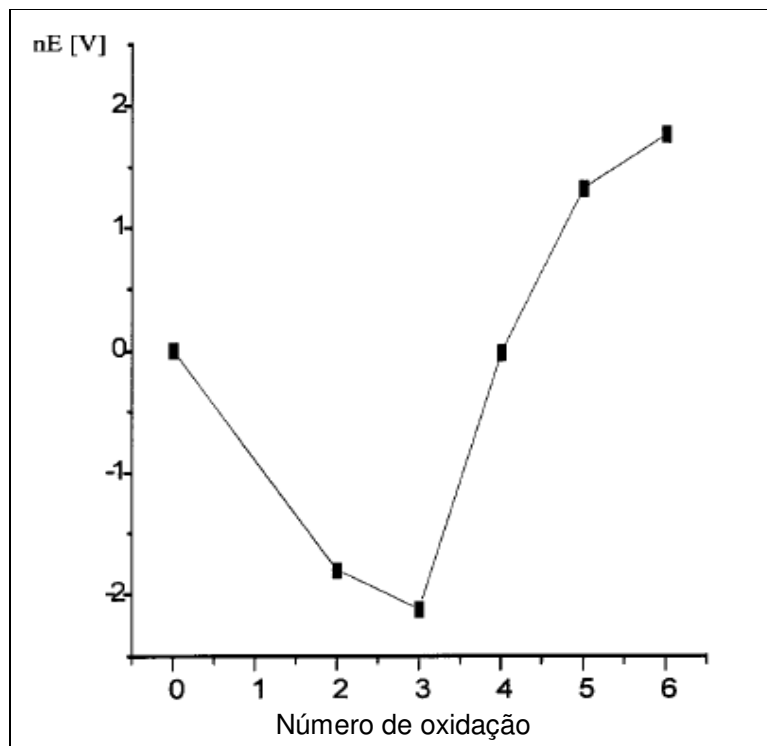
### **1.1. Íons de metais tóxicos**

Além de poluidores orgânicos em potencial, também são despejadas diariamente uma enorme quantidade de substâncias inorgânicas derivadas de vários segmentos, principalmente industriais. Entre as substâncias inorgânicas mais poluentes, aparecem os íons de metais tóxicos capazes de gerar uma série de problemas ambientais e doenças relacionadas à mutagenicidade e teratogenicidade (FRANCISCHETTI, 2004).

Há um grupo de metais não essenciais, os quais acabam gerando efeitos altamente tóxicos. Esses metais em suas formas iônicas ou combinadas são de origem geológica ou antrópica, sendo essa última responsável pela contaminação de diversos compartimentos ambientais, afetando conseqüentemente, os animais, peixes, plantas e finalmente o próprio homem. Os principais elementos desse grupo são: Cd, Pb, Hg, Cr (VI), As, Tl, Al, e U (ALLOWAY, 1993; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001); os quais podem se apresentar na forma iônica hidratados, ou combinados com matéria orgânica ou inorgânica, naturalmente presente nos diversos compartimentos ambientais. Dentre esses elementos o Cr(VI) apresenta um especial destaque, pois está presente em várias matrizes sólidas comercializadas no mercado mundial (GOYER e CHERIAN, 1995). Como exemplos é possível citar, sua forma mineral cromita ( $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ ), dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) utilizado na preservação de madeira e couro, na cromagem e como corante nas indústrias têxteis, cromato de cálcio ( $\text{CaCrO}_4$ ) como inibidor de corrosão e como pigmento, o óxido crômico ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) utilizado na metalurgia, cerâmicas, fabricação de vidros, galvanoplastia e na produção de fitas magnéticas, cloreto de cromo (III) hexa-hidratado ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de cromo (III) pentadeca-hidratado ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) e cromato de chumbo ( $\text{PbCrO}_4$ ) utilizado em pigmentos (SPERLING *et al.*, 1992; BARCELOUX, 1999; CHEPCANOFF, 2001; GIANNETTI *et al*, 2002).

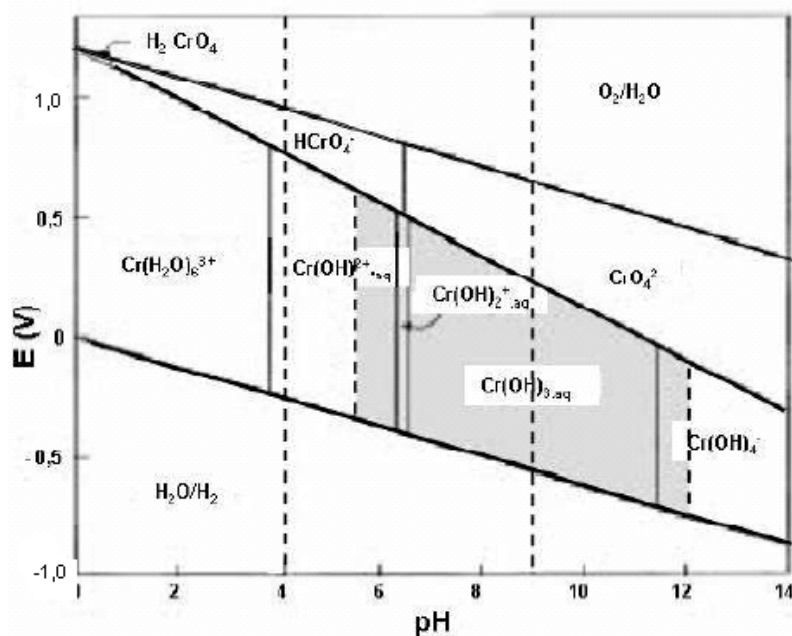
### 1.1.1. O cromo e suas espécies iônicas

O elemento cromo é o vigésimo quarto elemento da tabela periódica, vigésimo primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre com concentração média de aproximadamente  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo muito maior seu teor nos minérios. Sua forma metálica não está presente na natureza, sendo sua principal fonte mineral a cromita ( $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ ) (BARNHART, 1997; CHEPCANOFF, 2001), embora o cromo exista em diversos estados de oxidação (de 0 a 6), somente Cr(III) e Cr(VI) são suficientemente estáveis para ocorrer no ambiente (BARCELOUX, 1999), sendo as formas de cromo IV e V apenas intermediários instáveis de reação entre as espécies de Cr(III) e Cr(VI) (Figura 1 (a)).

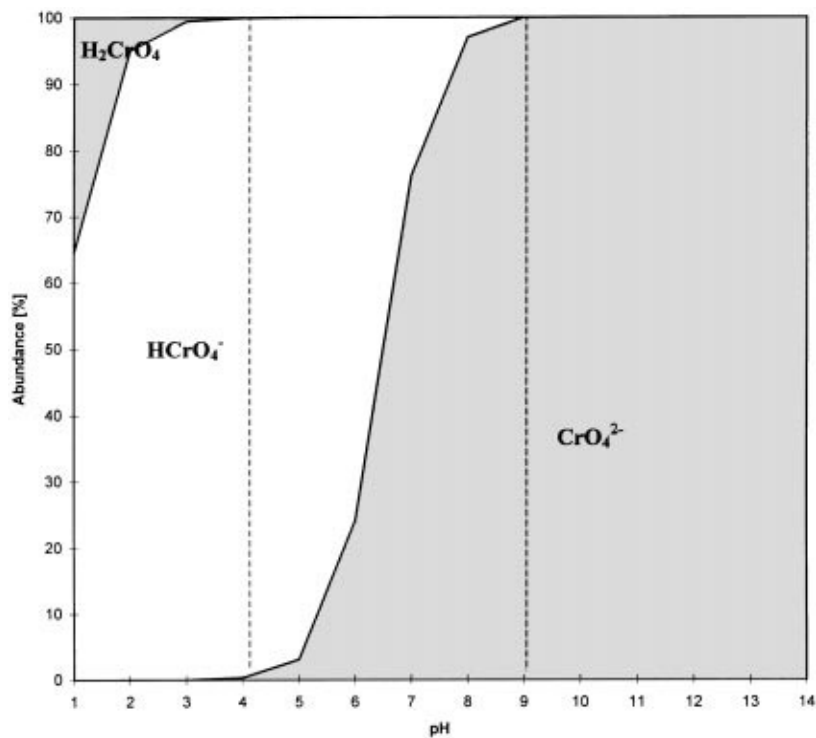


**Figura 1 (a).** Diagrama para distribuição das espécies de cromo em solução ácida conforme o potencial. Adaptado de SHRIVER *et al.*, 1994.





**Figura 1 (b).** Diagrama de Pourbaix para as espécies de cromo presentes em soluções aquosas aeradas diluídas e na ausência de qualquer agente complexante, que não  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{OH}^-$ . A linha tracejada representa o pH das águas naturais. Adaptado de KOTAŠ e STASICKA, 2000.

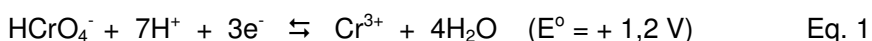


**Figura 1 (c).** Cálculo de abundância das espécies de  $\text{Cr(VI)}$  em soluções aquosas na concentração de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  na faixa de pH de 1 a 14. A linha tracejada representa o pH das águas naturais. KOTAŠ e STASICKA, 2000.

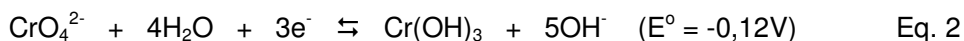
A Figura 1 (a) mostra que devido ao baixo valor de potencial o Cr(III) é muito estável, sendo necessária alta energia para conversão desse íon a baixos (cromo bivalente) e altos números de oxidação, somente ocorrendo a redução para Cr(II) em ambientes anaeróbicos.

De acordo com Kotaš e Stasicka (2000) e Pimentel (2003) em águas naturais a espécie Cr(III) é mais estável, requerendo considerável energia para oxidá-la ou reduzi-la. Poucos oxidantes presentes nos sistemas aquáticos são capazes de oxidar Cr(III) a Cr(VI), sendo a origem do cromo hexavalente na maioria das vezes devido a atividade humana. A presença, a concentração e as formas de Cr(III) encontradas no ambiente dependem de processos que englobam desde reações com a água, complexação e sistemas redox, bem como a sorção por parte de argilominerais e matéria húmica (MATOS, 2006). A Figura 1 (b) mostra a distribuição das várias espécies de cromo presente em função dos valores de pH e de potencial redox do meio.

O Cr(VI) em solução ácida apresenta potencial de redução alto, sendo um forte agente oxidante e instável na presença de doadores de elétrons. Na equação abaixo, a redução do Cr(VI) no  $\text{HCrO}_4^-$  (hidrogeno cromato) ocorre devido a presença de  $\text{H}^+$ ;



A equação 1 mostra que em meio contendo  $\text{H}^+$  e na presença de doadores de elétrons,  $\text{HCrO}_4^-$  tende a ser reduzido à Cr(III), já em soluções alcalinas (eq. 2), o Cr(VI) tem menor poder oxidante, diminuindo os riscos da redução de Cr(VI) à Cr(III) durante extrações alcalinas,



Na Figura 1 (c) mostra a distribuição das espécies de cromo hexavalente em soluções aquosas em função do pH. Conforme os dados nela relatados em pH ácido o Cr(VI) tende a aparecer nas formas protonadas  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  e  $\text{HCrO}_4^-$ . Na faixa de pH das águas naturais as espécies predominantes são  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$ , sendo predominante a espécie  $\text{CrO}_4^{2-}$  a partir de pH neutro, o que facilitaria qualquer processo de sorção em matrizes sólidas carregadas eletropositivamente.

### 1.1.2. Cromo na saúde humana

As espécies químicas Cr(III) e Cr(VI) apresentam características bem diferentes. O cromo (III) em níveis traços é considerado nutriente essencial para o organismo humano, estando envolvido no metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas, onde sua deficiência na

dieta alimentar está relacionada à elevada taxa de glicose no sangue, insulina, colesterol e triglicerídeos (ANDERSON, 1998; CHEPCANOF, 2001). O Cr(VI), por outro lado, é extremamente tóxico para seres animais e vegetais estando relacionado a casos clínicos como: câncer de pulmão, irritação, ulceração e perfuração do septo nasal, reações de hipersensibilidade e dermatite por contato, irritação do trato respiratório, possíveis efeitos cardiovasculares, gastrointestinais, hematológicos, hepáticos e renais, além do risco elevado de câncer pulmonar (JANEGITZ *et al*, 2007). Os compostos de cromo hexavalente são tóxicos quando ingeridos, sendo a dose letal de cromatos solúveis em adultos ( $DL_{50}$ ) 50 a 70 mg kg<sup>-1</sup> (GAD *et al.*, 1986; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2001; PIMENTEL, 2003). A absorção de cromo por via cutânea depende do tipo de composto, de sua concentração e do tempo de contato. Cerca de 0,5 a 3% da entrada total de cromo trivalente é absorvida pelo corpo enquanto 3 a 6% da entrada de cromo hexavalente é absorvida pelo trato gastrointestinal (UNEP, 1988). A sorção de cromo hexavalente no trato gastro-intestinal é 3 a 5 vezes maior que a sorção de cromo trivalente, embora parte do cromo hexavalente seja reduzida pelo suco gástrico. O cromo sorvido permanece por longo tempo retido na junção dermo-epidérmica e no estrato superior da mesoderme. A maior parte do cromo é eliminada através da urina, sendo excretada após as primeiras horas de exposição (WHO, 1994).

Do ponto de vista bioquímico, o mecanismo de sua ação tóxica deriva da forte afinidade do cátion pelo enxofre. Pelo fato da ligação resultante metal-enxofre afetar a enzima como um todo, ela não pode atuar com regularidade, e em consequência compromete a saúde humana desfavoravelmente, sendo às vezes fatal (BAIRD, 2002; MATOS, 2006).

Sendo assim, ao comparar a toxicidade do Cr(VI) com a do Cr(III) é inevitável o surgimento do interesse na quantificação de ambas as espécies, visando um monitoramento ambiental mais adequado quando comparado com a quantificação total desse elemento. Isso requer o desenvolvimento de métodos analíticos adequados para realização de análises de especiação.

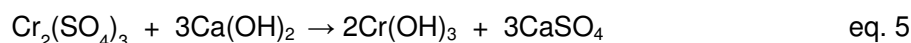
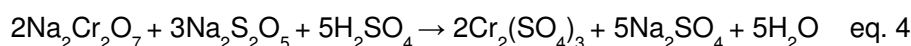
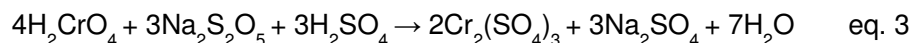
No Brasil os limites de lançamento de poluentes em corpos aquáticos são determinados pelo CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (BRASIL, 2008) e conforme a resolução 397 do CONAMA de 3 de abril de 2008, que dispõe sobre a classificação dos corpos aquáticos e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes em geral, onde os efluentes desta natureza somente poderão ser despejados nos corpos receptores quando os teores de Cr(VI) e Cr(III) forem inferiores a 0,1 mg L<sup>-1</sup> e 1,0 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Devido a sua abrangente utilização na indústria que por consequência eleva a toxicidade dos efluentes por elas descartados, tornar-se-á de grande importância o estudo de íons derivados do cromo, bem como um entendimento de seu comportamento decorrente

das interações com partículas naturais existentes em solos, sedimentos e ambientes aquáticos. Destacam-se entre tais partículas, os argilominerais, hidróxidos e óxidos hidratados de Fe, Al e Mn e as substâncias húmicas (ABATE e MASINI 2005a).

### 1.1.3 Reações Químicas do Tratamento

O tratamento dos efluentes crômicos, gerados em galvanoplastia em geral engloba a redução das águas contendo cromo hexavalente a cromo trivalente e a posterior precipitação do cromo numa faixa de pH próxima de 8,5. As principais substâncias utilizadas na redução do Cr(VI) são metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), hidrogenosulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) e sulfato ferroso ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ). Suas principais vantagens são seu baixo custo e elevado rendimento. As reações propostas por Braile e Cavalcanti (1993) para redução do ácido crômico (eq. 3) e do dicromato de sódio (eq. 4) utilizando metabissulfito de sódio são apresentadas a seguir (PIMENTEL, 2003).



Por esse método de tratamento 1,0 mg L<sup>-1</sup> de cromo requer 2,8 mg L<sup>-1</sup> de metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  97,5 %); 1,5 mg L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e 2,4 mg L<sup>-1</sup> de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  90%) originando hidróxido de cromo (III) ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) o lodo, juntamente com sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) solúvel (eq. 5) (SANTOS, 2007).

Métodos alternativos de tratamento de efluentes aquosos contendo íons cromo têm sido propostos utilizando materiais de baixo custo, dentre os quais, especial destaque pode ser dado aos argilominerais (CHUI, 2005; ABATE e MASINI, 2005a).

## 1.2. Argilominerais

Argilominerais são minerais formados por uma folha octaédrica intercalada no meio de duas folhas tetraédricas, formando uma lamela. Três grupos gerais possuem esta cristalografia básica. Dois deles, esmectita e vermiculita são minerais secundários do tipo

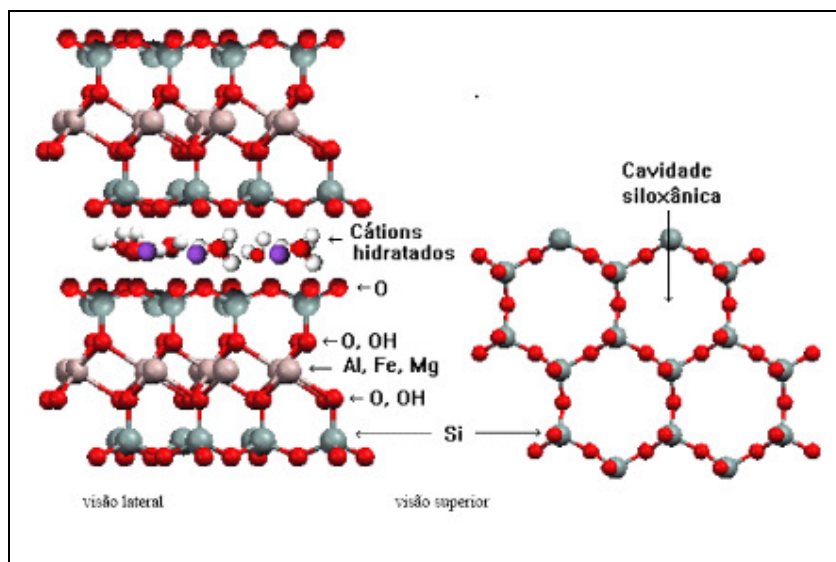
expansível, enquanto o terceiro, micas, são minerais primários não expansíveis (GRIM, 1968; SPARKS, 1995).

O grupo esmectita, que inclui montmorilonita, beidelita, nontronita e saponita, é notável pela possível expansão entre as lamelas. O argilomineral montmorilonita recebe esse nome, pois foi caracterizado primeiramente em Montmorillon na França. A dimensão média dos cristais gira em torno de 0,15  $\mu\text{m}$ , com espaçamento entre camadas variando de 10 a 17,5 Å, conforme o cátion interlamelar. Conforme Sparks (1995) o DRX (difratograma de raio X) da montmorilonita saturada com íons potássio a 298 K apresenta d(001) que corresponde ao espaçamento basal de 14 Å. Rajesh (2008) obteve reflexão em d(001) correspondente ao espaçamento basal de 13,4 Å para o argilomineral em sua forma natural, sendo o mesmo reduzido para 12,8 Å quando tratado com meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ) durante 12 horas a 50 °C. Conforme Brindley e Brown (1980) a montmorilonita potássica quando aquecida a 80 °C tem seu espaçamento basal diminuído irreversivelmente para 10 Å, sua capacidade de troca diminui a um terço do valor inicial (PINTO *et al.*, 2008). A substituição da água interlamelar por etileno-glicol ou por glicerol expande sua estrutura (GOMES, 1986). Sua formulação típica simplificada:  $\text{M}_{+0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  é o membro predominante desse grupo nos solos. As lamelas 2:1 deste mineral são ligadas umas as outras através de forças fracas (nos dois lados da lamela são observados planos de átomos de oxigênio) e separadas por espaçamentos conhecidos como lacunas de van de Waals. Além das forças fracas entre as lamelas, interações com cátions interlamelares e camadas de solvatação desempenham um fator importante para a estabilização desses sistemas (SCHÖLLHORN, 1994; WYPYCH e SATYANARAYANA, 2005). As cargas de superfície nas esmectitas resultam de substituição isomórfica de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  (CERQUEIRA, 1999) na folha octaédrica, no caso da montmorilonita. Há, portanto, um saldo de cargas negativas que é satisfeito por cátions como  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (DANA, 1970), que são atraídos pelas superfícies interna e externa das lamelas.

A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca de um cátion será tanto maior, quanto menores forem sua valência e a sua hidratação. A força com que um cátion é atraído é proporcional à sua carga iônica; por consequência íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material dificultando sua troca. Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, consequentemente, menor o grau de hidratação (GOMES, 1986; CERQUEIRA, 1999).

A capacidade de troca de cátions (CTC) da montmorilonita é em torno de 100 mmol / 100g (TAN, 1993). A superfície específica (SE) ou área total de exposição por unidade de massa da montmorilonita é de 700-800  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Sendo assim, a alta CTC e superfície

específica desse grupo de minerais justificam sua grande atividade (SPOSITO, 1989; MC BRIDE, 1994). Na Figura 2 é possível notar as lamelas do tipo 2:1 da montmorilonita, sendo evidenciada a composição do argilomineral, bem como o espaço interlamelar que pode ser expandido conforme o tratamento.



**Figura 2.** Estrutura genérica da montmorilonita sob visão lateral e visão superior (WYPYCH, 2004).

Segundo Tan (1993) as vermiculitas do solo são na sua maioria dioctaedrais e possuem características estruturais semelhantes às do grupo esmectita. Sua fórmula molecular pode ser expressa por  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (COSTA, 2009) apresentando a maior parte da substituição isomórfica nas folhas tetraédricas ( $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ ), o que responde por grande parte do saldo de cargas negativas destes minerais. Sua estrutura compreende arranjos de uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas (Figura 2), empilhados por cátions interlamelares ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{K}^{1+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ).

A CTC da vermiculita é de aproximadamente 150 mmol/100 g que excede a CTC da montmorilonita. Moléculas de água juntamente com magnésio e outros íons são fortemente sorvidos nos espaços entre lamelas da vermiculita. Sua expansão com água ou outras moléculas polares é mais limitada que a da montmorilonita (SANTOS, 1989).

A formação de “ilhas” Al-hidróxi nos minerais 2:1 reduz a CTC destes minerais, e pode influenciar significativamente no comportamento da troca de íons. Para o VHE (vermiculita com hidróxi-Al entrecamadas) a CTC é de aproximadamente 80 mmol/ 100 g e a área superficial  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (SPARKS, 1995).

A identificação da vermiculita (VT) é complicada, pois ocorrem muitas variações em suas características onde, por exemplo, a VT dioctaédrica apresenta pico d(001) em 14 Å não expansível quando tratado com etilenoglicol. Quando é aquecida a 400°C o

espaçamento basal se contrai para aproximadamente 12 Å, chegando a 10 Å quando aquecida a 550 °C. Já a trioctaédrica exibe espaçamento basal apresentado em d(001) igual a 14 Å, porém quando aquecida a 400 °C diminui para cerca de 10 Å, não ocorrendo mais mudanças ao elevar a temperatura para 550 °C (SCAPIN, 2003).

Argilominerais empregados em processos de troca iônica para a remoção de íons de metais em solução aquosa têm valores de retenção comparáveis a de outros tipos de materiais como zeólitas e resinas trocadoras de íons. Cita-se também a sepiolita (BRIGATTI *et al.*, 2005), paligorskita, goethita (GARCIA-SANCHEZ *et al.*, 1999; BROWN *et al.*, 1995) e bentonita (TRANTAFYLLOU *et al.*, 1999).

Dentre os trocadores iônicos mais utilizados estão os carvões ativados, argilominerais, géis inorgânicos, aluminas ativadas (AIROLDI E FARIAS, 2000; LYUBCHIK *et al.* 2004.), esponja natural (TARLEY e ARRUDA, 2003), a alga marrom *Sargassum sp.*, (SILVA *et al.*, 2003), as resinas orgânicas, as zeólitas e as bentonitas (JIMENEZ *et al.*, 2004) e argilominerais pilarizados (BENHAMMOUA, 2007; BHATTACHARYYA *et al.*, 2008).

Algas, bactérias, fungos e materiais biológicos em geral (cascas de coco, de arroz e de pinha, madeira, turfa, etc.) têm revelado adiversidade na captura de íons metálicos em ambientes aquosos, sendo que sua ubiquidade diminui o custo total de sistemas de tratamento (CALFA *et al.*, 2007; SANTOS, 2007).

Têm sido realizadas várias tentativas na intenção de melhorar a qualidade e as características dos argilominerais montmorilonita e caulinita modificando-os com diferentes técnicas. As mais comuns são a intercalação, pilarização e a ativação ácida. A intercalação consiste em inserir espécies entre as camadas do argilomineral conseguindo estabilidade do material preservando sua estrutura. A pilarização com óxidos metálicos é de grande importância porque fornece uma alta estabilidade térmica, grande área superficial e atividade catalítica intrínseca. A ativação ácida é um procedimento utilizado para tratamento do argilomineral, normalmente é realizado em alta concentração ácida e à alta temperatura (COELHO *et al.*, 2007; BHATTACHARYYA *et al.*, 2008).

### **1.3. Interação de íons metálicos com argilominerais**

A interação entre íons metálicos e argilominerais é muito pronunciada, porém exibe uma série de variáveis, tais como pH, concentração do íon, granulometria do argilomineral, tempo de contato, temperatura, velocidade de agitação, quantidade de argilomineral, dentre outras, as quais podem influenciar o processo de sorção (SCHULTHESS e HUANG, 1990; BARROS, 2001; GIANNETTI *et al.*, 2002; CHUI, 2005; DA FONSECA *et al.*, 2005; AKTAŞ, 2005).

Através de estudos de sorção de íons metálicos tóxicos, foi observado que a retenção de Cr(III) pela vermiculita entre pH de 1 a 5 e tempos de contato acima de 120 minutos, considerando a concentração  $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de Cr(III) e a relação 1 mmol de Cr(III) por grama de vermiculita, foram obtidas retenções acima de 90%. Nesse caso foi verificado que em pH = 5 a retenção do íon em questão é de 100% em menos de 30 minutos de contato (CHUI, 2005).

Diversos outros estudos foram realizados e demonstram uma grande potencialidade de argilominerais do tipo 2:1 na remoção de íons metálicos de meio aquoso (OBUKHOVSKAYA, 1982; DAS e BANDYOPADHYAY, 1991; GUPTA e SHARMA, 1994; GIANNETTI *et al.*, 2002; CHUI, 2005; DA FONSECA *et al.*, 2006; ABOLLINO, 2008). Comparando-se um processo de remoção de diferentes cátions metálicos em vários estados de oxidação, observa-se uma maior seletividade para os elementos como o Cr(III) com alta valência (GIANNETTI *et al.*, 2002), ainda o mesmo pesquisador observa que em pH entre 7,0 e 9,5 a retenção dos íon aumenta, muito provavelmente devido a precipitação de hidróxidos. Isso sugere a possibilidade dessa classe de materiais atuarem como pré-concentradores analíticos de íons de metais tóxicos (ABATE, 2003; AKTAŞ, 2005). Além disso, parece viável o desenvolvimento de novos métodos para especiação do cromo, em virtude da possibilidade de diferentes graus de interação entre as espécies de cromo trivalente (Cr(III)) e hexavalente ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{HCrO}_4^-$ ) com os argilominerais, devido à distribuição de cargas negativas nos argilominerais com a elevação do pH (DANA, 1970; SCHÖLLHORN, 1994; CERQUEIRA, 1999; ABATE, 2003; WYPYCH *et al.*, 2005). Fritzen (2006) avaliou o processo de retenção do Cr(VI) em montmorilonita obtendo resultados significativos onde em pH = 1 houve sorção de  $15,1 \times 10^{-3} \text{ mmol g}^{-1}$ , sendo esse valor diminuído para  $3,21 \times 10^{-3} \text{ mmol g}^{-1}$  quando o pH foi elevado para 2. Ainda no argilomineral caulinita e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o mesmo comportamento é notado diminuindo drasticamente a retenção desse em pH neutro.

Há também a possibilidade da espécie na forma de cromato ser retida em sua forma complexada com o reagente 1,5-difenilcarbazida (DFC), em montmorilonita, de acordo com o trabalho apresentado por Rajesh *et al.* (2008) sendo em seguida quantificada pelo método espectrofotométrico da DFC.

#### **1.4. Métodos analíticos direcionados à quantificação e especiação de íons cromo**

Especiação como um processo analítico consiste em identificação e quantificação de várias formas de um determinado elemento presente nas amostras analisadas. Ela exige uma multi-abordagem gradual, normalmente incluindo a amostragem, a amostra



armazenamento, pré-tratamento e análise instrumental. A amostragem e o armazenamento deve ser tal que mantenham as espécies dos elementos constituintes da amostra estáveis.

No compartimento ambiental, no entanto, formas individuais do cromo estão envolvidas em um equilíbrio bastante complexo, sendo necessário muito cuidado para não alterar a matriz da amostra. Isto implica na aplicação de procedimentos distintos a fim de viabilizar um estudo amplo da composição elementar, iônica e do equilíbrio envolvido.

Filtração, acidificação e extração são procedimentos comuns de pré-tratamento, especialmente quando amostras ambientais estão envolvidas. Para a determinação total dos íons metálicos as amostras líquidas são geralmente acidificadas para dissolver as partículas grandes, minimizando assim a perda de substância que ocorre por adsorção nas paredes do recipiente. No caso do cromo, no entanto, acidificação pode alterar a concentração das espécies (KOTAŠ e STASICKA, 2000), por exemplo, na acidificação da água do mar costeira foi observada rápida redução total de Cr(VI) para Cr(III), enquanto a relação estável Cr(III) / Cr(VI) poderia ser assegurada com pH próximo de neutro (SIRINAWIN e WESTERLUND, 1997). A estabilização da relação Cr(VI) / Cr(III) também pode ser atingida em pH 9, onde potencial oxidante do Cr(VI) é demasiadamente baixo para oxidar mais redutores presentes em águas naturais (SPERLING *et al.*, 1992; GJERDE *et al.*, 1993), se no entanto o Cr(III) está presente, ele deve ser quelatado para evitar a oxidação (PAVEL *et al.*, 1985).

Separação e pré-concentração das espécies de cromo são realizadas antes da inserção da amostra no instrumento de detecção, dentre as técnicas mais estudadas incluem: (1) métodos de formação de complexos coloridos (VOGEL, 1986; FRANCISCHETTI, 2004; MATOS, 2008; SHAH *et al.*, 2008), (2) utilização de membranas de materiais poliméricos diversos (GAO *et al.*, 1998); (3) métodos cromatográficos (MUGO e ORIAN, 1993), (4) métodos eletroquímicos (BOUSSEMARY, 1992); (5) técnicas de co-precipitação (UEDA *et al.*, 1997); (6) trocadores iônicos (JOHNSON, 1990; NUSKO e HEUMANN, 1997); (7) separação utilizando resinas quelantes (ISSHIKI *et al.*, 1989; FERRI *et al.*, 1996) e (8) extração com solvente (SIRINAWIN e WESTERLUND, 1997; CUESTA *et al.*, 1998).

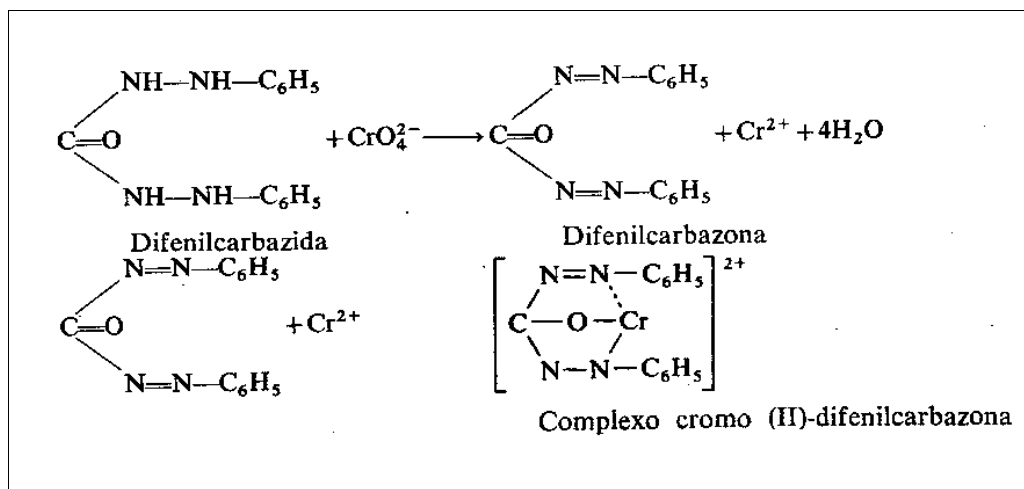
Para a detecção, são geralmente utilizados os métodos espectroscópicos, incluindo principalmente a espectrometria de UV-Vis, espectrometria de absorção atômica por atomização em chama (AAS), espectrometria de absorção atômica por atomização eletrotérmica (ETAAS) e espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Esses métodos, no entanto exibem uma série de desvantagens, como o elevado tempo de análise e preparo da amostra que resulta muitas vezes em perdas do analito e/ou aparecimento de contaminante. É por isso que os métodos são sucessivamente substituídos por mais avançadas técnicas combinadas. As técnicas *on-line* por injeção em fluxo são preferíveis, pois são relativamente fáceis e rápidas requerendo uma quantidade

mínima de amostra para análise. Os elevados custos dos instrumentos, no entanto, limitam sua ampla aplicação para análises ambientais (KOTAŚ e STASICKA, 2000).

Um novo método para especiação de cromo foi proposto por Zhu *et al.* (2005) onde a separação dos íons Cr(VI) e Cr(III) é baseada na extração em ponto nuvem (CPE) e a determinação por espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ET-AAS). A metodologia consiste em variar a temperatura de extração onde o complexo de Cr(VI) com dibromophenylfluorone (Br-PF) daria preferência a fase rica em surfactante p-octil polyethyleneglycolphenyether (Triton X-100), enquanto o Cr(III) permaneceria na fase aquosa, ocorrendo portanto a separação. O Cr(VI) na fase rica em surfactante foi analisada por ET-AAS e o Cr (III) foi calculado subtraindo o Cr(VI) a partir do cromo total determinado diretamente por ET-AAS. As principais variáveis que afetam a extração em ponto de nuvem incluem o pH, concentração da BR-PF e Triton X-100, a temperatura de equilíbrio e o tempo. Sob as condições otimizadas Zhu *et al.* (2005) conseguiu através dessa técnica o limite de quantificação (LQ) para o Cr(VI) em torno de  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo um desvio padrão relativo (RSD) de 2,6 % para  $n=6$ . Esse método proposto foi aplicado para a especiação de cromo em amostras de diferentes águas obtendo recuperação entre 98,9 - 105,3 %.

Técnicas analíticas como a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) (AKTAŞ, 2005) e Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) (MATOS, 2008), são excelentes para quantificar íons cromo, com ótima sensibilidade. Todavia, essas técnicas não permitem a diferenciação das espécies presentes Cr(III) e Cr(VI). Uma possibilidade viável para a análise de especiação química é a prévia separação dos íons Cr(III) ou Cr(VI), sendo em seguida a concentração de cada espécie determinada separadamente por técnicas como AAS ou ICP-OES (ZHANG *et al.*, 2008). Entretanto, em muitas circunstâncias o Cr(VI) é o íon de interesse em função de sua elevada toxicidade, portanto, requer a determinação da concentração de íons cromo em ambos os estados de oxidação. Um método clássico, bem estabelecido pela American Public Health Association (APHA, 1995) é a quantificação do Cr(VI) na amostra, empregando o reagente colorimétrico DFC (1,5-difenilcarbazida), o qual reage com a forma de Cr(VI) e não com Cr(III), gerando uma espécie de cor violeta (VOGEL, 1986; FRANCISCHETTI, 2004; MATOS, 2008; SHAH *et al.*, 2008), conforme ilustrado na Figura 3.

A DFC reage com íons cromato, formando Cr(II), o qual é complexado formando o composto Cr(II)-difenilcarbazona, gerando a espécie violeta que absorve na região do visível em 540 nm, com elevado valor de absorvidade  $40000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (APHA, 1995).



**Figura 3.** Reação entre a 1,5-difenilcarbazida (DFC) e íons  $\text{CrO}_4^{2-}$  (VOGEL, 1981).

Em uma segunda etapa na análise de especiação, é realizada a oxidação da forma Cr(III) para Cr(VI), utilizando o  $\text{MnO}_4^-$ , que apresenta elevado potencial padrão de redução ( $E^\circ$  do par  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ V}$ ), eliminando-se posteriormente o excesso de  $\text{MnO}_4^-$  com o agente redutor azida sódica ( $\text{NaN}_3$ ), e em seguida determina-se a concentração total de íons cromo com a 1,5-difenilcarbazida. Dessa forma, pela diferença entre a concentração de íons cromo total e Cr(VI), pode-se quantificar também a espécie Cr(III). A literatura descreve métodos empregando reagentes colorimétricos alternativos à DFC, como o ácido cromotrópico, para especiação de íons cromo por técnicas espectrofotométricas (THEMELIS *et al.*, 2006) ou ainda EDTA para complexação do Cr(III) (ADRIA-CEREZO, 2000).

Um aperfeiçoamento do método de extração do cromo hexavalente em material particulado atmosférico seguido pela determinação quantitativa foi executado utilizando cromatografia de íons, onde o processo de eluição foi realizado por formação de complexos de Cr(VI) com piridina-2,6-dicarboxílico (PDCA) seguido pela reação pós-coluna com DFC, sendo a detecção do Cr(VI) baseada na medida espectrofotométrica em 520 nm (BORAI, 2002). Para esse procedimento é importante ressaltar a interferência do Fe(II) reduzindo o cromo hexavalente para trivalente.

Henrique Júnior *et al* (2007) propõe método para determinação simultânea de Cr(III) e Cr(VI) mostrando o grande potencial da espectrofotometria UV-Vis associada à Análise Multicomponente, onde o uso do EDTA como reagente complexante para Cr(III) e DFC como derivatizante para o Cr(VI), permitiu a formação de compostos que absorvem radiação na faixa de 300 a 900 nm, com a determinação simultânea das duas espécies de Cr realizada em menos de 30 segundos obtendo limites de quantificação (LQ) para Cr(III) e Cr(VI) respectivamente de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

O emprego da mistura homogênea de solventes água-etanol-clorofórmio como meio para a reação de formação do complexo acetilacetato de Cr(III) e a sua determinação

espectrofotométrica é outra alternativa, onde em paralelo, uma redução de Cr(VI) a Cr(III) com sulfato de hidrazina acidificada com ácido sulfúrico permitirá a especiação do cromo (SILVA *et al.*, 2006).

Ball (2003) propôs um método de especiação desenvolvido para atender as presentes e rigorosas normas regulamentares e superar as limitações dos métodos existentes. O método é simples, rápido, portátil e preciso, utilizando materiais de baixo custo. O mesmo consiste na separação do Cr(III) utilizando resina trocadora de íons (Alltech) onde o Cr(VI) é determinado posteriormente por espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (GFAAS) atingindo limite de detecção (LD) próximo de  $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$  e limite de quantificação (LQ) de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Esse método possibilita que o Cr(VI) possa ser separado do Cr(III) na faixa de pH entre 2 e 11 com razões de concentração Cr(III)/Cr(VI) próximas de 1000. O novo método tem demonstrado excelente comparabilidade com dois outros métodos comumente utilizados, o método colorimétrico direto da Hach Company e o método USEPA 218.6. Esse novo método é superior ao método colorimétrico direto Hach, devido à sua sensibilidade e simplicidade e também superior ao método USEPA 218.6 na presença de Fe(II) em concentrações de até  $1 \text{ mg L}^{-1}$  e Fe (III) em concentrações até  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Outra vantagem é o tempo alto de estabilidade das amostras conservadas, o qual é restrito em 24 horas para o método USEPA 218.6.

Béni *et al* (2007) realizou especiação de cromo hexavalente em águas por extração líquido-líquido em acetato de etila e determinação por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS). Na extração ocorre antes uma reação do Cr(VI) com peróxido de hidrogênio formando um diperoxo óxido de cromo o qual é complexado pelo acetato de etila, enquanto o Cr(III) permanece inalterado em solução aquosa. Para o método desenvolvido encontrou-se limite de detecção (LD) igual a  $200 \text{ ng L}^{-1}$  para primeira extração e  $50 \text{ ng L}^{-1}$  após utilizar a extração dupla. Em virtude dessa separação o Cr(VI) pode ser concentrado.

Outro método para especiação do cromo foi realizado utilizando a cromatografia de íons combinada com detecção colorimétrica, onde uma quantidade conhecida de amostra é introduzida ( $50\text{-}250\mu\text{L}$ ) no cromatógrafo de íons passando primeiro por uma coluna de segurança responsável pela remoção de compostos orgânicos, prevenindo assim a redução do Cr(VI) solúvel. Esse íon é separado na forma de  $\text{CrO}_4^{2-}$  em uma coluna com resina de alta capacidade de troca aniônica, onde depois em reator pós-coluna ocorre a reação com DFC (difenilcarbazida) formando um complexo colorido detectado em comprimento de onda  $530 \text{ nm}$ , sendo a concentração do Cr(III) determinada subtraindo-se o Cr(VI) do cromo total obtido por ICP-MS (SHAH *et al.*, 2008).

Borges (2008) utilizou procedimento proposto por Boussemart (1992), no qual determinou-se Cr(III) e Cr(VI) por Voltametria de Redissolução Catódica e anódica após a

adição do ligante DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético) e do eletrólito de suporte/intensificador ( $\text{KNO}_3$ ).

Na especiação redox de cromo em solo, Matos *et al.* (2008) utilizam espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) com visão radial para as determinações de cromo total. Para determinação de Cr(VI) utilizou-se espectrofotômetro de absorção molecular após reação desse íon com solução de 1,5-difenilcarbazida em meio ácido. O comprimento de onda empregado nas determinações de Cr(VI) foi de 545 nm. O Cr(III) foi determinado pela diferença entre cromo total e Cr(VI). O limite de detecção (LD) encontrado para o método foi de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ .

Um procedimento de pré-concentração e especiação de cromo em mini-coluna dupla com sistema injeção sequencial acoplada à espectrometria de absorção atômica (ETAAS) foi desenvolvido por ZOU (2008), onde em pH 6 a solução da amostra é eluída através de uma coluna de *Chlorella vulgaris* em que o Cr(III) é retido. Em seguida o efluente foi passado através de uma minicoluna de resina de troca aniônica 717 acompanhado pela retenção do Cr(VI). Posteriormente, Cr(III) e Cr(VI) foram dessorvidos com  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), respectivamente, e os eluídos foram quantificados com ETAAS. Variáveis químicas e de fluxo que regem o desempenho do sistema foram investigadas. Usando um volume de amostragem de  $600 \mu\text{L}$  de solução, a eficiência de sorção para o Cr(III) foi de 99,7% e para o Cr(VI) de 99%, sendo conseguidas com fatores de enriquecimento de 10,5 para Cr(III) e 11,6 para Cr(VI), dentro das escalas lineares de  $0,1 - 2,5 \text{ mg L}^{-1}$  para Cr (III) e  $0,12 - 2,0 \text{ mg L}^{-1}$  para Cr (VI). Os limites de detecção (LD) foram de  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$  para o Cr(III) e de  $0,03 \text{ mg L}^{-1}$  para o Cr(VI).

Aydin e Soylak (2008) sugeriram novo método para a especiação de cromo em amostras de águas naturais. O procedimento é baseado na co-precipitação de Cr(III) em hidróxido de túlio. Após a redução da Cr(VI) para Cr(III) usando iodeto de potássio, o método apresentado foi aplicado para a determinação do cromo total. A quantidade de Cr (VI) é calculada pela diferença entre cromo total e Cr(III). O procedimento foi otimizado avaliando alguns parâmetros como, pH, volume da amostra e efeitos de matriz. Os limites de detecção (LD) para a técnica foram de  $0,87 \mu\text{g L}^{-1}$  para Cr(III) e  $1,18 \mu\text{g L}^{-1}$  para Cr(VI). O método apresentado e aplicado para a especiação de cromo em amostras ambientais obteve resultados satisfatórios com recuperações maiores que 95% e desvios padrão relativos (RSD) menores que 10%.

Narin (2008) propõe método analítico para especiação do cromo em amostras reais onde os íons metálicos são determinados por espectrometria de absorção atômica em chama (AAS). O método é baseado na adsorção do Cr(VI) na forma de complexo Cr(II) – difenilcarbazona pela resina Amberlite XAD-1180, onde depois da oxidação do Cr(III) determina-se o cromo total que pela diferença do Cr(VI) leva a obter a quantidade de Cr(III).

Em condições analíticas a recuperação quantitativa em resina Amberlite XAD-1180 foi avaliada, sendo monitorado o efeito do meio alcalino e de íons metálicos na sorção e dessorção de ânions. Foram conseguidos fatores de pré-concentração do analito em torno de 75 vezes, sendo os limites de detecção (LD) baseados em  $n = 21$  para Cr(VI) e cromo total iguais a 7,7 e 8,6  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. O método se mostrou satisfatório quando comparado com material de referência certificado.

Kumar e Riyazuddin (2009) utilizam o método padrão EPA 7195 para análise de cromo em águas que consiste na co-precipitação do Cr(VI) na forma de  $\text{PbCrO}_4$  através da adição de  $\text{PbSO}_4$ . O precipitado depois de filtrado e lavado é reduzido e analisado por AAS (espectrometria de absorção atômica) gerando limite de detecção (LD) igual a 1,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Sedumedi *et al.* (2009) analisou o impacto da fundição de ferrocromo mediante a contaminação de seu ambiente com cromo hexavalente, para tanto utilizou método analítico para especiação de Cr(VI) e Cr(III) em amostras sólidas, as quais foram tratadas com solução 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e posteriormente filtrada em membrana hidrofílica de PDVF 0,45  $\mu\text{m}$  para a separação do Cr(III) e posterior determinação do Cr(VI) por espectrometria de absorção atômica (ETAAS). A análise por absorção atômica se mostrou efetiva, sendo a curva analítica linear até 70  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com coeficiente de correlação ( $r^2$ ) 0,9940 e limite de detecção (LD) para amostra sólida de 0,07  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Martendal *et al.* (2009) propõe um novo método de especiação de cromo em água usando extração em fase sólida acoplada a um sistema de injeção em fluxo e determinação por espectrometria de absorção atômica (ET-AAS). Os diferentes comportamentos de adsorção dos íons Cr(III) e Cr(VI) em  $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{SiO}_2$  permitiram a separação seletiva de Cr(III) e Cr(VI) na faixa de pH de 6 a 9. Assim, um método para extração e pré-concentração do Cr(III) utilizando  $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{SiO}_2$  foi desenvolvido, onde o cromo total foi determinado após a redução do Cr(VI) para Cr(III) utilizando sulfito de sódio em meio ácido. O limite de detecção (LD) para o Cr (III) foi de 0,34  $\mu\text{g L}^{-1}$  e a imprecisão foi menor que 4,6%. Análises com diferentes amostras ambientais expressaram recuperações entre 90 e 105%.

## **2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA**

### **2.1. Objetivo geral**

Estudar o potencial das fases minerais vermiculita (VT) e montmorilonita MT-K10 e a viabilidade de sua utilização em métodos analíticos de baixos custo, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), visando a especiação de íons metálicos Cr(III) e Cr(VI) em efluentes aquosos.

### **2.2. Objetivos específicos**

Para atingir o objetivo geral acima, as seguintes etapas foram cumpridas:

*i)* Foi implementado o método analítico por espectrofotometria na região do visível utilizando o reagente 1,5-difenilcarbazida (DFC) para quantificação de íons Cr(III) e Cr(VI), para que o mesmo fosse utilizado na quantificação das concentrações de íons Cr(III) e Cr(VI) decorrentes dos estudos de sorção;

*ii)* Foram realizados estudos de sorção de íons Cr(III) e Cr(VI) com a vermiculita e a montmorilonita, considerando as seguintes variáveis pertinentes: pH de sorção e de dessorção; concentração do íon metálico e do sorvente; tempo de contato entre o íon metálico e o sorvente.

*iii)* Foi empregada a técnica de ICP-OES para quantificar íons Cr(III) e Cr(VI), a partir da utilização do argilomineral vermiculita e o material montmorilonita-K10 visando limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) ainda menores que no método espectrofotométrico estudado (DFC) ;

*iv)* Visando auxiliar no entendimento do processo de sorção, foram feitos ensaios de caracterização das amostras de VTK e de MTK-K10 por técnicas como: Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

### 2.3. Justificativa

Em decorrência da geração de efluentes líquidos contendo íons Cr(VI) e considerando sua toxicidade, são de grande importância estudos que propiciem novos métodos analíticos de pré-concentração e de quantificação desse íon; visto que limites de quantificação e a não diferenciação de espécies Cr(III) e Cr(VI) por espectrometria de absorção ou de emissão atômica, inviabilizam os métodos citados. De acordo com as características inerentes aos argilominerais do tipo 2:1, no que diz respeito às interações com íons metálicos, haveria a possibilidade dessa classe de sorventes minerais, previamente purificados, poderem atuar como fases especiadoras de íons metálicos tóxicos. Seja na forma natural ou modificada dos argilominerais, essa abordagem vem sendo pouco investigada na literatura (AKTAŞ e İBAR, 2005; AKTAŞ, 2005; AFZALI e MOSTAFAVI, 2008; RAJESH *et al.*, 2008), constituindo, portanto, uma atrativa área de aplicação analítica de materiais de baixo custo, fácil tratamento e de grande disponibilidade.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Reagentes e amostras

Foram utilizados o mineral montmorilonita-K10 (MT-K10) (28152-2) da marca Aldrich com área superficial 220-270 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e o argilomineral vermiculita (VT) extraído de uma mina da cidade de Paulistana (PI), fornecida pela Eucatex Química e Mineral Ltda.

A solução estoque de Cr(VI) em concentração de 500 mg L<sup>-1</sup> foi preparada a partir do padrão primário K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Merck) seco por 1h em estufa a 100°C. A solução estoque de Cr(III) também em concentração de 500 mg L<sup>-1</sup> foi preparada a partir de CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O da marca Merck (MARTENDAL *et al.*, 2009), sendo utilizado o método gravimétrico do BaCrO<sub>4</sub> para determinação do grau de pureza do sal (VOGEL, 1986). Os padrões de Cr(III) e Cr(VI) foram preparados através de sucessivas diluições das soluções estoques.

O reagente cromogênico 1,5-difenilcarbazida (DFC) foi preparado a partir da dissolução de 50 mg de DFC da marca Rea-Tech em 10 mL de acetona comum da marca Vetec e armazenado sob refrigeração, de forma análoga às outras soluções estoques, intermediárias e padrões.

O padrão de ítrio em concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> da Merck foi utilizado como padrão interno para a técnica analítica de ICP-OES depois de diluído até concentração 10 mg L<sup>-1</sup>.

As soluções de ácidos, bases e sais para o tratamento e saturação dos argilominerais foram todas de grau analítico de marcas como Merck, Sigma, Aldrich e Carlo Erba, ou de qualidade similar, bem como todos os demais reagentes utilizados neste trabalho.

Todos os frascos e vidrarias necessários para a realização dos experimentos foram lavados com solução de HNO<sub>3</sub> (5% v/v) e enxaguados com água destilada e deionizada.

Foram utilizadas no estudo amostras provenientes de efluente de empresas de galvanoplastia identificadas como amostras A, B, C e D.

#### 3.2. Equipamentos e materiais

Durante os procedimentos experimentais foram utilizados equipamentos para quantificação de Cr(III) e Cr(VI), bem como para os ensaios de caracterização dos argilominerais, tais como:

- Espectrofotômetro da marca HP 8452A, com cela de 1,0 cm de caminho ótico utilizado para determinação do comprimento de onda de máxima absorvidade molar para o complexo do Cr(VI) com DFC. Foi monitorada a região espectral entre 190 e 820 nm;

- Espectrofotômetro da marca FEMTO, modelo 700 Plus, dotado de uma cela em quartzo com caminho ótico de 1,0 cm, da marca Hellma, utilizado para todas as análises espectrofotométricas empregando o reagente colorimétrico DFC (APHA, 1995);
- Difratorômetro de Raios X da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, com radiação K $\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ), 40 kV-40 mA, para determinação do espaçamento basal das fases minerais estudadas;
- Espectrômetro de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), da marca THERMO SCIENTIFIC, 6000 SERIES, para determinação do cromo total;
- Espectrômetro para operar na região do infravermelho da marca BOMEN Michelson MB100, equipado com acessório para refletância difusa no intuito de verificar que tipos de ligações estão ocorrendo entre os argilominerais e íons cromo;
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da marca JEOL JSM-6360LV – SCANNING ELECTRON MICROSCOPE capaz de produzir imagens de alta ampliação para análise da morfologia do argilomineral. Foi utilizado um metalizador SCD 030 BALZERS UNION FL 9496 para preparação das amostras analisadas no MEV;
- Purificador de água marca Millipore, modelo Simplicity dotado de lâmpada UV, alimentado com água destilada, foi empregado para fornecer água para o preparo de todas as soluções, bem como para enxaguar as vidrarias;
- Potenciômetro da marca Hanna, modelo pH 21, e eletrodo de vidro combinado com eletrodo de referência Ag/AgCl, usado para as medidas e ajustes dos valores de pH;
- Agitador orbital Standard, marca EVLAB, utilizado para preparo da matriz das fases minerais e no processo de sorção do íon metálico;
- Centrífuga Macro IV EVLAB para separação das fases sobrenadante do argilomineral;
- Estufa para secagem, marca Odontobrás EL 1.3 para secagem das fases minerais e das vidrarias;
- Conjunto de micropipetas Labmate para o preparo das soluções com volumes variáveis de 10 a 100  $\mu\text{L}$ ; de 100 a 1000  $\mu\text{L}$  e de 1,00 a 5,00 mL;
- Placa de aquecimento com agitador magnético foi utilizada na análise gravimétrica e para o processo de oxidação do Cr(III);
- Membranas descartáveis de acetato de celulose da marca Millipore® com abertura de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ , e 25 mm de diâmetro para realizar a filtração das amostras com auxílio de seringas hipodérmicas de 10 mL;
- Jogo de peneiras da marca Bertel, com aberturas de 250, 170, 115, 80 e 42 mesh para separação granulométrica das fases minerais;

### 3.3. Tratamento da montmorilonita-K10 e da vermiculita

Foi pesada uma massa de 20 g do material montmorilonita-K10, sendo 10 g em cada tubo de centrífuga de 50 mL. Em seguida, acrescentou-se em cada tubo, 20 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  2,0 mol  $\text{L}^{-1}$ ), agitando-se o mesmo por 10 minutos em um agitador horizontal, com posterior centrifugação durante 10 minutos a 2800 rpm, sendo as fases sobrenadantes descartadas. O material decantado em cada tubo foi lavado com água deionizada por três vezes seguindo de agitação por 10 minutos com posterior centrifugação. Os sobrenadantes foram descartados e ao material lavado, foi adicionado 20 mL de solução de KCl 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , agitado por 30 minutos e centrifugado por 10 minutos. Os sobrenadantes foram descartados e as fases sólidas foram novamente tratadas mais duas vezes com a solução de KCl 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . Em seguida as fases sólidas foram lavadas com água deionizada por três vezes seguindo com 10 minutos de agitação e posterior centrifugação, sendo em todos os casos as fases sobrenadantes descartadas. A montmorilonita-K10 foi separada em placa de Petri e levada para secagem em estufa a 70 °C por 24 horas. O material seco foi macerado em almofariz e novamente levados para secagem conforme condição anterior. O material foi macerado mais uma vez e passado por peneiras com as seguintes aberturas: 250; 170; 115; 80 e 42 mesh. Em seguida foi levado ao dessecador para a realização dos estudos posteriores, sendo identificada como montmorilonita saturada com íons potássio (MTK-K10).

Para realizar o tratamento da vermiculita foram seguidos os mesmos passos, sendo o material após tratamento, identificado como vermiculita saturada com íons potássio (VTK).

### 3.4. Preparo da curva analítica para determinação de Cr(VI) por espectrofotometria

Inicialmente foi determinado o comprimento de máxima absorção utilizando um espectrofotômetro da marca HP 8452A monitorando a faixa de comprimento de onda entre 190 e 820 nm. As curvas analíticas para Cr(VI) foram obtidas a partir de cinco soluções padrão, originárias da diluição de uma solução intermediária de 5,00 mg  $\text{L}^{-1}$ , obtida a partir de uma solução estoque em concentração de 500 mg  $\text{L}^{-1}$  de Cr(VI). As seguintes concentrações (mg  $\text{L}^{-1}$ ) foram empregadas: 0,000 (prova em branco); 0,050; 0,100; 0,200; 0,400 e 0,800. Em cada um dos balões foram adicionados, além do padrão de Cr(VI), 200  $\mu\text{L}$  do complexante DFC com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1% (v/v). As soluções foram avolumadas em balão volumétrico de 10 mL, sendo determinados os sinais de absorbância em comprimento de onda de 540 nm, empregando um espectrofotômetro FEMTO, modelo 700 Plus, dotado de uma cela em vidro com caminho ótico de 1,0 cm. Outras curvas analíticas foram obtidas, variando-se o número de padrões, bem como suas concentrações.

### 3.5. Determinação gravimétrica de cromo sob a forma de BaCrO<sub>4</sub>

Conforme Vogel (1986), primeiramente foi realizada uma aferição do método com um padrão primário de dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Pesou-se 0,5000g desse sal previamente seco, dissolveu-se em 200mL de água deionizada e neutralizou-se a solução com 10 gotas de NH<sub>4</sub>OH até pH 7. Em seguida 1,0 mL de ácido acético 6 mol L<sup>-1</sup> foi adicionado e a solução foi levada a aquecimento (70 – 80°C), adicionando-se acetato de bário 10% (Baker Analyzed), gota à gota até 10mL. Após a decantação do cromato de bário formado em banho-maria, adicionou-se mais uma alíquota de acetato de bário, a fim de garantir a precipitação máxima, sendo a solução resultante filtrada em cadinho de Gooch previamente tarado, até que o sobrenadante não mais turvasse quando da adição de acetato de bário. O precipitado foi lavado com água quente até que o sobrenadante não mais turvasse com acetato de bário. O cadinho foi levado à mufla (150°C) por 24 horas, retirado e colocado em dessecador por 1 hora e pesado. O procedimento foi realizado em triplicata.

Para padronizar gravimetricamente o Cr(III), uma amostra de 0,5124 g de CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O foi transferida para um béquer de 250 mL, dissolvida em 50 mL de água deionizada e adicionada de 5 mL de NaOH concentrado. O precipitado verde formado foi adicionado de 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 volumes até coloração avermelhada. A solução resultante foi fervida para remoção do excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> responsável pela oxidação do Cr(III), sendo avolumada até aproximadamente 200 mL. Em seguida 2 mL de ácido acético 6 mol L<sup>-1</sup> foi adicionado e a solução foi levada à aquecimento (70 – 80°C), enquanto aquecia adicionava-se acetato de bário 10% (Baker Analyzed), gota à gota até 10mL. Após a decantação do cromato de bário formado em banho-maria, adicionou-se mais uma alíquota de acetato de bário, a fim de proporcionar a precipitação completa. A solução resultante foi filtrada em cadinho de Gooch previamente tarado até que o sobrenadante não mais turvasse pela adição de acetato de bário. O cadinho foi levado à estufa a 150°C por 24 horas, sendo transferido para um dessecador por 1 hora e pesado. O procedimento foi realizado em triplicata.

### 3.6. Preparo da curva analítica para determinação de Cr(III) por espectrofotometria

Para testar a especificidade da DFC pelo Cr(III) foi preparada uma curva analítica conforme subitem 3.4, utilizando ao invés de Cr(VI) o Cr(III). A solução de Cr(III) foi obtida empregando o sal de CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, baseando-se na pureza do mesmo determinada de acordo com o subitem 3.5.

Em seguida, foi preparada outra curva analítica com os padrões de Cr(III) em mesmas concentrações, porém o íon metálico passou antes por um processo de oxidação à

Cr(VI) (APHA, 1995). O objetivo dessa etapa foi a verificação da eficiência do processo de oxidação do Cr(III) à Cr(VI), viabilizando a especiação das diferentes espécies.

Em cinco béqueres de 50 mL foram adicionados volumes de solução de Cr(III) em concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , suficiente para perfazer as concentrações ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de: 0,000 (prova em branco); 0,050; 0,100; 0,200; 0,400 e 0,800. Em seguida foi adicionado 100  $\mu\text{L}$  de solução de ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10% v/v) e 50  $\mu\text{L}$  de permanganato de potássio  $\text{KMnO}_4$  ( $20 \text{ g L}^{-1}$ ), sendo a solução aquecida até a fervura. Após a permanência de uma tonalidade avermelhada na solução, ainda em aquecimento foram adicionados 200  $\mu\text{L}$  de solução de azida sódica ( $2,0 \text{ g L}^{-1}$ ) responsável pelo consumo do excesso de permanganato. Para eliminar o excesso de azida a fervura foi mantida por mais cinco minutos e depois a solução resultante foi resfriada em temperatura ambiente. Foi adicionado um volume de 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado e 200  $\mu\text{L}$  do complexante DFC com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1% (v/v). As soluções foram transferidas e avolumadas em balão de 10 mL e posteriormente analisadas em espectrofotômetro a 540 nm FEMTO, modelo 700 Plus, dotado de uma cela em quartzo com caminho ótico de 1,0 cm.

### **3.7. Determinação de Cr(III) na presença de Cr(VI)**

O objetivo dessa etapa foi verificar se haveria influência da presença de uma espécie, frente à outra. Foram realizados dois grupos de experimentos em triplicata contendo 0,50 ou 0,05  $\text{mg L}^{-1}$  de cada uma das espécies de cromo, juntas. Após obter as soluções em balões volumétricos de 10 mL, as determinações dos teores de Cr(VI) e de Cr(III) foram realizadas seguindo os passos descritos conforme os subitens 3.4 e 3.6, respectivamente, sendo os sinais analíticos comparados com as curvas obtidas conforme subitem 3.4.

### **3.8. Estudo de variáveis relacionadas ao processo de sorção e dessorção em MTK-K10**

Para determinar o melhor tempo de sorção do Cr(III) foram realizados experimentos em triplicata, utilizando 0,100 g do material MTK-K10 na presença de 5,00 mL de solução de Cr(III) em concentração de  $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ . As suspensões foram mantidas sob agitação orbital por no máximo 10 minutos e no mínimo 30 segundos, sendo nesse último tempo a agitação realizada manualmente. Em todos os casos, foi utilizado um tempo de 5 minutos de centrifugação, sendo as amostras filtradas em membrana Millipore com abertura de poro de  $0,45 \mu\text{m}$  e o teor de Cr(III) quantificado de acordo com o subitem 3.4.

Um estudo de sorção e dessorção com concentrações em 0,250; 0,500 e 1,000 mg L<sup>-1</sup> de Cr(III) foi realizado, utilizando 0,100 g de MTK-K10, sendo as suspensões mantidas sob agitação orbital por um tempo de 10 minutos. Após o tempo de contato, as amostras foram centrifugadas, filtradas e analisadas como anteriormente. Em seguida, as fases sólidas foram mantidas em contato durante 10 minutos com 5,0 mL de solução de HNO<sub>3</sub> em concentração 2,0 mol L<sup>-1</sup>, centrifugadas e filtradas sendo o teor de Cr(III) quantificado como anteriormente. Para uma parte dos experimentos em concentração de Cr (III) de 0,500 mg L<sup>-1</sup> foi avaliado o tempo de dessorção na presença de solução de HNO<sub>3</sub> em concentração 2,0 mol L<sup>-1</sup>, durante 10 e 60 minutos, sob agitação orbital. Uma parte das amostras foi sonicada, visando avaliar a influência do ultrassom no processo de dessorção.

Foi avaliada ainda, a influência da massa de sorvente no processo de sorção e dessorção de Cr(III). Para tal, foi utilizada solução de Cr(III) em concentração de 0,500 mg L<sup>-1</sup> em contato com diferentes massas de MTK-K10 (0,100; 0,200; 0,400 e 0,500g), durante 10 minutos sob agitação orbital. Os processos de sorção e dessorção foram avaliados de forma similar como descrito anteriormente. As variáveis otimizadas para a MTK-K10 foram utilizadas de forma análoga para o estudo final realizado com o argilomineral VTK associado ao ICP-OES.

### **3.9. Estudo de sorção e de dessorção do Cr(III) e Cr(VI) separadamente pelos minerais VTK e MTK-K10**

Para três tubos de centrífuga (polietileno) de 15 mL foi transferida uma massa de 0,200 g do argilomineral VTK previamente tratado. No tubo 1 foram adicionados 10,00 mL de água deionizada; no tubo 2, 10,00 mL de solução de Cr(III) em concentração de 0,25 mg L<sup>-1</sup> e no tubo 3, 10,00 mL de solução de Cr(VI) em concentração de 0,25 mg L<sup>-1</sup>. Os tubos foram colocados em agitador orbital por 15 minutos e centrifugados por 10 minutos a 2800 rpm; as fases sólida e líquida foram separadas e o sobrenadante foi filtrado em membrana Millipore com abertura de poro de 0,45 µm. Em seguida o sobrenadante com Cr(III) sofreu processo de oxidação com permanganato em meio ácido, conforme já descrito, onde às fases sobrenadantes foram adicionados 200 µL do complexante DFC com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1% (v/v) e as determinações do teor de cromo remanescente foram realizadas por espectrofotometria na região do visível. Em seguida, os materiais foram submetidos a um tratamento, a fim de dessorver os íons retidos. A cada um dos tubos foi adicionado um volume de 5,0 mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> (VTK), sendo posteriormente agitados por 15 minutos e centrifugados por 10 minutos. As fases sobrenadantes obtidas foram filtradas em membrana Millipore 0,45 µm e transferidas para béqueres de 50 mL. Foi realizado então o processo de oxidação do Cr(III). Análises subseqüentes utilizando amostras com quantidades diferentes

de MTK-K10 foram realizadas, porém no processo de dessorção foi utilizado  $\text{HNO}_3$  em concentração de  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

### **3.10. Estudo de sorção do Cr(III) e Cr(VI) juntos em MTK-K10**

Em quatro tubos de centrífuga (polietileno) de 15 mL foram adicionados 0,100 g de MTK-K10 previamente tratada. No tubo 1 foi adicionado 5,00 mL de água deionizada (prova em branco), ao passo que aos tubos 2, 3 e 4, foi adicionado 5,00 mL de solução contendo Cr(III) e Cr(VI), ambos em concentração  $0,050 \text{ mg L}^{-1}$ . Os tubos foram mantidos sob agitação em um agitador orbital por 10 minutos e centrifugados por 10 minutos a 2800 rpm. As fases sólida e líquida foram separadas e o sobrenadante filtrado. Uma lavagem do material MTK-K10 com água deionizada foi realizada, sendo que após agitação, centrifugação e filtração, os sobrenadantes foram combinados. A cada um dos sobrenadantes da triplicata foi adicionado um volume de 200  $\mu\text{L}$  do complexante DFC com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1% (v/v) e a leitura do Cr(VI) remanescente foi realizada por espectrofotometria na região do visível. Procedimento análogo foi repetido, porém antes da complexação foi realizada oxidação do Cr(III) remanescente, onde subtraindo o sinal do Cr(VI) foi obtido o Cr(III) não sorvido pelo MTK-K10.

Para dessorção dos íons, a cada um dos tubos contendo MTK-K10, adicionou-se 5,0 mL de  $\text{HNO}_3$  em concentração de  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ , procedeu-se com agitação por 10 minutos e centrifugação por 10 minutos (2800 rpm). Cada amostra foi filtrada em membrana Millipore 0,45  $\mu\text{m}$  e seus sobrenadantes foram transferidos para béqueres de 50 mL. Foi realizado em seguida, o processo de oxidação com as quatro amostras (tubo1 – branco e tubos 2, 3 e 4 – contendo Cr(III) e Cr(VI)  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ ), além de um padrão com a mistura dos íons em mesmas concentrações.

### **3.11. Preparo da curva analítica para Cr(VI) por ICP-OES**

As curvas analíticas para Cr(VI) foram obtidas a partir de sete soluções padrão, originárias da diluição de uma solução intermediária de  $10,00 \text{ mg L}^{-1}$ , obtida a partir de uma solução estoque em concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI). As seguintes concentrações em  $\text{mg L}^{-1}$  foram empregadas: 0,000 (prova em branco); 0,001; 0,005; 0,010; 0,050; 0,100; 0,500 e 1,000. Em cada um dos balões foram adicionados, além do padrão de Cr(VI), 25 mL de  $\text{HNO}_3$  4%, 500  $\mu\text{L}$  de padrão interno de ítrio (Merck)  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e água deionizada até perfazer o volume total dos balões volumétricos de 50 mL utilizados. A curva analítica foi obtida por ICP-OES, configurado axialmente e operando em condições adequadas para amostras aquosas com potência de 1150 W,  $0,7 \text{ L min}^{-1}$  de vazão de argônio de

nebulização,  $1,0 \text{ L min}^{-1}$  de vazão de argônio auxiliar e  $12,0 \text{ L min}^{-1}$  de vazão de argônio para resfriamento.

### **3.12. Determinação de Cr(III) e Cr(VI) por ICP-OES**

Para realizar a determinação por ICP-OES, o procedimento foi similar àqueles descritos nos subitens 3.9 e 3.10, e consistiu em colocar 0,025 g de MTK-K10 em contato com 5,00 mL de Cr(VI) ou Cr(III)  $0,050 \text{ mg L}^{-1}$  em tubo de centrifuga de 15 mL, onde ocorreu agitação orbital por 1 minuto e centrifugação por 10 minutos. Em seguida, filtrou-se o sobrenadante da centrifugação em membrana  $0,45 \mu\text{m}$  da Millipore®, sendo o filtrado transferido para um balão volumétrico de 10 mL juntamente com 100  $\mu\text{L}$  de padrão interno de ítrio ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 2 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  10%). O balão foi avolumado com água deionizada até 10 mL, sendo o ensaio realizado em triplicata e analisado em ICP-OES.

Para determinação de Cr(VI) e Cr(III) em amostras de efluente, as mesmas tiveram um ajuste de pH e em seguida foram separadas em triplicatas de volumes iguais a 5,00 mL cada e transferidas para tubos de centrifuga de 15 mL com 0,0250 g de MTK. As mesmas ficaram em contato durante 1 minuto com o material sorvente (MTK ou VTK) em agitação horizontal mecânica, sendo centrifugadas em seguida por 10 minutos em 2800 rpm e filtradas em membrana Millipore  $0,45 \mu\text{m}$ . Uma lavagem do sorvente com 2,0 mL de água deionizada foi realizada a fim de retirar a porção da solução impregnada no material, sendo unidas as duas frações sobrenadantes em um balão volumétrico de 10 mL, no qual foi adicionado de 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado, 100  $\mu\text{L}$  de padrão de ítrio ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) sendo o volume completado com água deionizada. O teor de cromo foi quantificado por ICP-OES, juntamente com amostras de cromo total, o qual foi determinado diretamente nas amostras de efluente contendo as mesmas concentrações de  $\text{HNO}_3$  e de ítrio. As análises foram realizadas em triplicata.

### **3.13. Espectro de FTIR para o mineral montmorilonita**

As medidas de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas com um espectrômetro marca BOMEN Michelson MB100, equipado com acessórios para refletância difusa, empregado, no intuito de confirmar dados a respeito da composição qualitativa juntamente com as técnicas de DRX e MEV. Foi utilizada uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , na faixa do infravermelho médio ( $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ ), em 16 varreduras. Para as análises as amostras foram misturadas em KBr (1 mg de amostra por 150 mg de KBr) e homogeneizadas, sendo as pastilhas obtidas com uma pressão de 15 toneladas/ $\text{m}^2$ .



### **3.14. Análise da montmorilonita – K10 e da vermiculita por Difração de Raio-X (DRX)**

Para analisar as amostras de mineral montmorilonita – K10 e argilomineral vermiculita foi utilizado um Difratorômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, com radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ), 40 kV-40 mA, para determinação de variações do espaçamento basal nas diversas fases minerais estudadas, considerando os diferenciados tratamentos.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Remoção de interferentes e saturação dos argilominerais

Quaisquer tipos de impurezas sorvidas na superfície do argilomineral ou intercaladas entre suas lamelas, podem interferir no processo de sorção ou de concentração, bem como gerar espécies que absorvam na mesma região da espécie de interesse. Dessa forma, foi realizado o tratamento prévio com ácido ( $\text{HNO}_3$  2,0 mol  $\text{L}^{-1}$ ) das amostras de vermiculita (VT) e montmorilonita-K10 (MT-K10). O tratamento não foi realizado e altas concentrações de ácido ou com bases fortes, pois, poderia comprometer a estrutura do material através da solubilização de silicatos e no caso da base, poderia ocorrer reação com os íons de ferro da estrutura, dando origem á hidróxidos de ferro, ocasionando destruição da matriz do material.

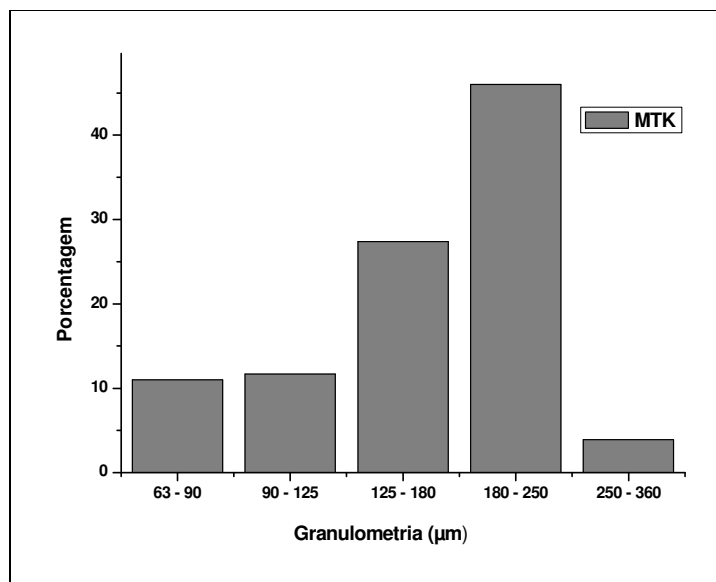
Após purificação em meio ácido, realizou-se a saturação dos materiais com solução de KCl em concentração de 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . O objetivo desta etapa foi obter materiais homoiônicos com cátions interlamelares de mesmo tamanho, possibilitando um estudo padronizado a respeito da matriz do argilomineral a ser utilizada na especiação dos íons cromo em questão, uma vez que a troca interlamelar é o principal mecanismo que deve estar envolvido no processo de sorção.

### 4.2. Distribuição granulométrica para a montmorilonita (MTK-K10) e para a vermiculita

A distribuição granulométrica e a área superficial dos argilominerais são de grande importância no estudo de sorção, uma vez que a interação do sorvente com o íon metálico não ocorre só por troca iônica, mas também por interações superficiais (GOMES, 1986; CERQUEIRA, 1999).

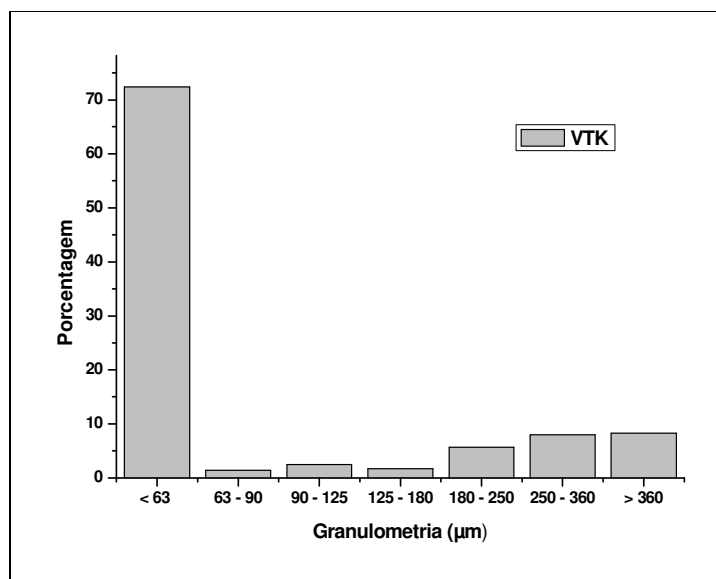
Segundo dados do fornecedor (Aldrich), a montmorilonita-K10 contém alumínio tetracoordenado e apresenta área específica, calculada por BET, de 240  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e volume de microporos de 0,1  $\text{mL g}^{-1}$  (PINTO *et al.*, 2008).

Dentre as características das fases sólidas estudadas, destaca-se a medida de tamanho de partícula, separando o argilomineral por diferenças de granulometria através da utilização de peneiras, sendo adotadas no presente trabalho peneiras entre 63 e 360  $\mu\text{m}$ . A Figura 4 mostra a classificação granulométrica da MTK-K10 onde 11% das partículas se encontram na faixa entre 63 e 90  $\mu\text{m}$ , 11,7% entre 90 e 125  $\mu\text{m}$ , 27,4% entre 125 e 180  $\mu\text{m}$ , 46% com partículas entre 180 e 250  $\mu\text{m}$  e 3,9% com partículas entre 250 e 360  $\mu\text{m}$ . Esse estudo mostra que aproximadamente 75% das partículas desse material se encontram com distribuição granulométrica entre 125 e 250  $\mu\text{m}$ . Em todos os estudos de sorção realizados, foi utilizado esse mesmo material.



**Figura 4.** Distribuição granulométrica para montmorilonita-K10 da Aldrich depois de saturada com íons potássio (MTK-K10).

A Figura 5 mostra os resultados da classificação granulométrica obtidos para a vermiculita saturada com potássio.



**Figura 5.** Distribuição granulométrica para vermiculita saturada com íons potássio (VTK).

De acordo com a Figura 5, a VTK apresentou 72,4% das partículas menores que 63 μm, 1,4% entre 63 e 90 μm, 2,5% entre 90 e 125 μm, 1,7% entre 125 e 180 μm, 5,7% entre 180 e 250 μm, 8,0% entre 250 e 360 μm e 8,3% com partículas maiores que 360 μm. A partir desses dados é possível notar que aproximadamente 75 % das partículas desse

argilomineral se encontram com granulometria abaixo de 90  $\mu\text{m}$ , exibindo a VTK nesse caso, granulometria mais fina que a MTK-K10. Em todos os estudos realizados foi utilizado esse mesmo argilomineral.

#### 4.3. Difração de raios X para a montmorilonita (MTK-K10) e para a vermiculita (VTK)

A difração de raios X foi interpretada utilizando a Lei de Bragg (eq. 6), a qual estabelece uma relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a deram origem, sendo assim, característico de cada fase cristalina (OLIVEIRA, 2008).

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{eq. 6}$$

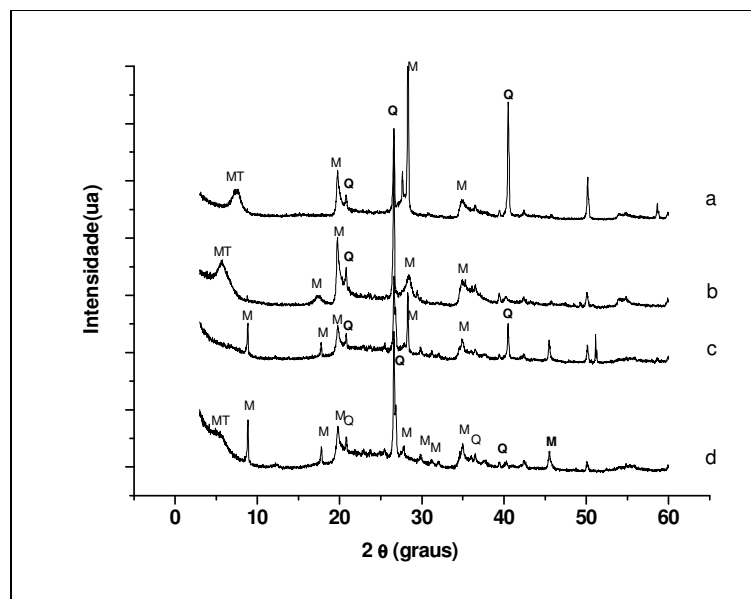
$d$  = espaçamento basal

$\theta$  = ângulo de difração

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios X incidentes

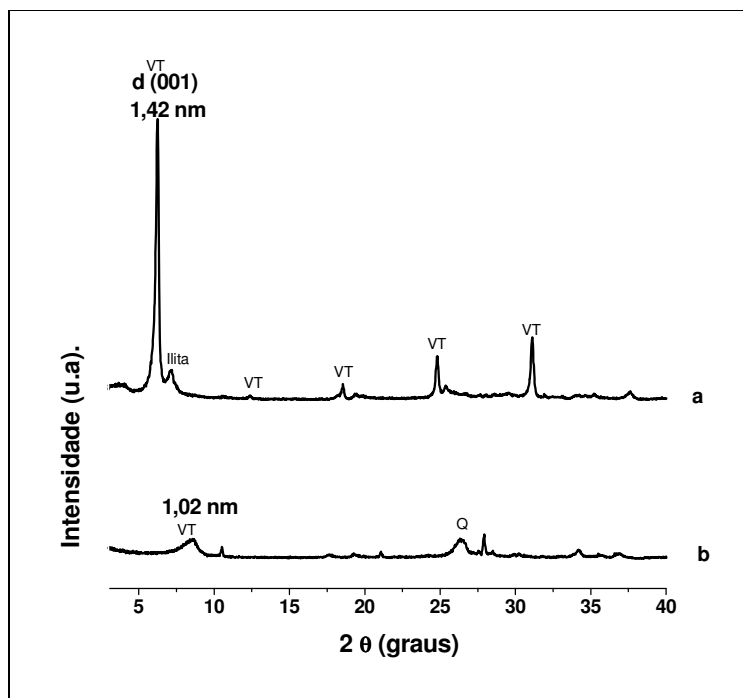
$n$  = número inteiro

O difratograma da montmorilonita-K10 (MTK-K10) da Aldrich, de acordo com a Figura 6, apresenta um pico em  $2\theta=8,86$  com ( $d001$ ) correspondendo a um espaçamento basal de 9,98 Å, como já previsto anteriormente na literatura (FARIAS *et al.*, 2008; PINTO *et al.*, 2008). Em  $2\theta = 20,8$ ; 26,6; 36,5 e 39,5 aparecem sinais de quartzo e em  $2\theta = 17,8$ ; 20,0; 28,3; 29,8; 31,2; 32,0; 34,9; 40,5 e 45,4 picos referentes ao mineral muscovita. Ainda na Figura 6 é possível verificar o difratograma da montmorilonita-K10 saturada com íons potássio o qual ressalta apenas o aumento de alguns picos referentes à muscovita. Em paralelo, foi analisada uma amostra internacional certificada de montmorilonita-Na (SWY-2), conforme Figura 6b. Essa amostra apresentou um pico em  $2\theta = 6,1$  com ( $d001$ ) correspondendo a um espaçamento basal de 14,5 Å, sendo que saturada com íons potássio o valor de  $2\theta$  aumenta para 7,6, diminuindo o espaçamento basal para 11,6 Å. Através desses dados é possível concluir que a MT-K10 que é um mineral comercial, praticamente não apresenta sinais correspondentes à fase cristalina montmorilonita, devido ao tratamento térmico e ácido realizado em seu processamento industrial, o qual destrói grande parte da estrutura cristalina característica da MT natural (GOLDANI, 2007). Quando a MTNa é tratada com  $\text{HNO}_3$  2,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , em seguida saturada com íons potássio e depois mantida em estufa a 70°C por 24 horas, há uma significativa diminuição em seu espaçamento basal de 14,5 Å para 11,6 Å, um processo que é considerado irreversível (BRINDLEY e BROWN, 1980; CARRERA *et al.*, 2008; PINTO *et al.*, 2008). O comportamento ocorrido já era esperado também conforme Scapin (2003), onde ocorreu diminuição de 4,0 Å no espaçamento basal da montmorilonita natural quando aquecida na faixa de 400 – 550 °C.



**Figura 6.** Difrátogramas de raios X para a montmorilonita. (Q = quartzo; M = muscovita; MT = montmorilonita) (GOLDANI, 2007). (a) MTK(montmorilonita-Na saturada com íons potássio); (b) MTNa(montmorilonita-Na – padrão internacional); (c) MTK-K10(montmorilonita-K10 saturada com íons potássio); (d) MT-K10(montmorilonita-K10 Aldrich).

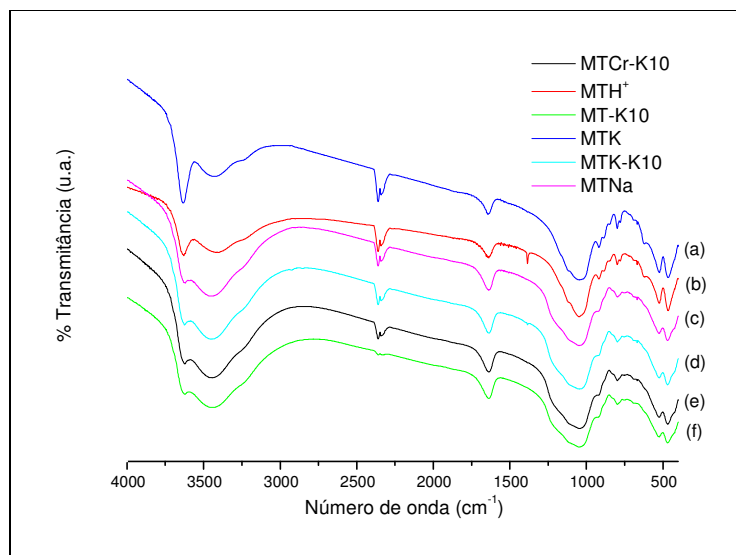
O difratograma da vermiculita, previamente tratada em meio ácido e saturada com potássio (VTK) é mostrado na Figura 7. Para a vermiculita pura (a) o primeiro pico em  $2\theta = 6,3$  corresponde a um espaçamento basal  $d(001)$  de  $14,2 \text{ \AA}$ , como já previsto anteriormente na literatura (SCAPIN, 2003; MELLO MONTE *et al.*, 2004; OLIVEIRA, 2008), porém quando o material passa por tratamento ácido ( $\text{HNO}_3$   $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) com posterior saturação com íons potássio e aquecimento brando de  $80^\circ\text{C}$ , ocorre diminuição do espaçamento basal (SCAPIN, 2003; COSTA e NEUMANN, 2009) conforme resultado mostrado na Figura 7b para a vermiculita saturada com íons potássio (b), onde o primeiro pico em  $2\theta = 7,1$  corresponde a um espaçamento basal de  $10,2 \text{ \AA}$ . Em virtude da presença de picos referentes à vermiculita ( $2\theta = 12,3; 18,5; 24,8$  e  $31,1$ ), os quais não se apresentam no difratograma do material tratado, provavelmente ocorrera a destruição da matriz do argilomineral após o tratamento ácido, sendo mais um indício desse fato o aparecimento de pico referente á quartzo em  $2\theta = 26,4$ . Outra demonstração dessa alteração da fase vermiculita é a brusca diminuição do pico em  $d(001)$ .



**Figura 7.** Difratomogramas de Raios X para vermiculita in natura (a) e vermiculita saturada com íons potássio (b). VT: picos referentes à vermiculita; Q: pico referentes ao quartzo.

#### 4.4. Espectro FTIR para o material montmorilonita

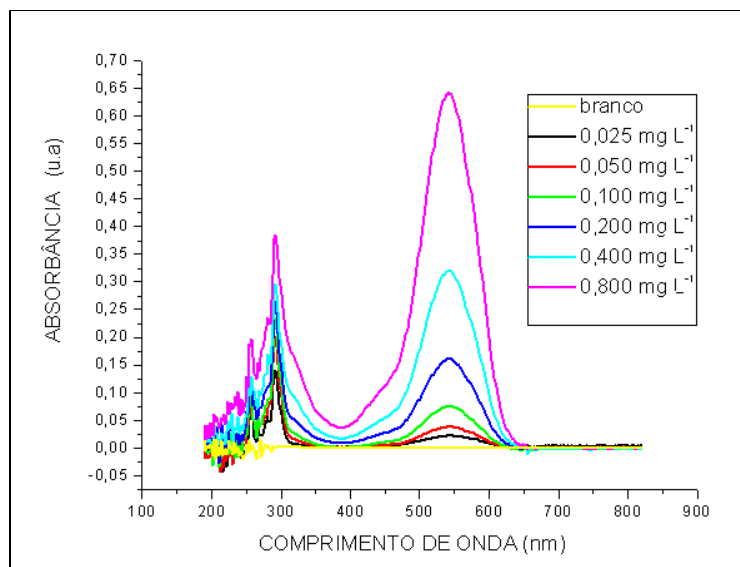
As medidas de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram feitas com o intuito de auxiliar na confirmação de dados a respeito da composição junto com as técnicas de DRX e MEV. Os espectros da Figura 8 apresentam bandas relacionadas à montmorilonita-Na e montmorilonita-K10 tratadas de diferentes formas. Os espectros de absorção do material no infravermelho apresentaram bandas em  $1635$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$ , referentes às vibrações axiais de estiramento das ligações O-H ( $\text{H}_2\text{O}$ ), próprias de montmorilonita, o que caracterizam, respectivamente, moléculas de água presentes entre as lamelas e a presença de umidade ou água de hidratação nesse material, sendo as bandas presentes entre  $700$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  referentes à quartzo (CARRERA, 2008). A banda larga em aproximadamente  $1040\text{ cm}^{-1}$  caracteriza estiramento assimétrico da ligação Si-O e Si-O-Si presentes em abundância em todas as amostras (LIRA, 2006). Luz (2004) afirma em seus trabalhos que as bandas presentes em  $474$ ;  $537$ ;  $914$  e  $3652\text{ cm}^{-1}$  são características de smectitas (montmorilonita). As amostras analisadas mesmo depois de tratamento ácido, saturação com íons potássio (MTK e MTK-K10) ou saturação com íons cromo (MTCr-K10) não diferenciou muito do material certificado (MTNa), não permitindo estabelecer algum tipo de diferença significativa pela técnica de FTIR.



**Figura 8.** Espectros de FTIR da montmorilonita-Na e montmorilonita-K10. (a) MTK(montmorilonita-Na saturada com íons potássio); (b) MTH<sup>+</sup>(montmorilonita-K10 acidificada em HNO<sub>3</sub> 2,0 mol L<sup>-1</sup>); (c) MTNa(montmorilonita-Na – padrão internacional); (d) MTK-K10(montmorilonita-K10 saturada com íons potássio); (e) MTCr-K10(montmorilonita-K10 saturada com íons cromo); (f) MT-K10(montmorilonita-K10 Aldrich).

#### 4.5. Perfil espectroscópico do complexo formado entre a DFC e o Cr(VI)

Conforme literatura (APHA, 1995), confirmou-se a região de comprimento de onda de máxima absorvidade molar para os complexos de Cr(VI) com DFC (540 nm) formados na especiação desse íon, onde foi monitorada uma região entre 190 e 820 nm utilizando espectrofotômetro da marca HP 8452A, com cela de 1,0 cm de caminho ótico. Os valores de concentrações utilizados foram: 0,025 – 0,050 – 0,100 – 0,200 – 0,400 – 0,800 mg L<sup>-1</sup> do íon Cr(VI). Os espectros correspondentes são mostrados na Figura 9. De acordo com os valores de comprimento de onda obtidos houve boa aproximação no valor de absorvidade molar do composto em questão descrito na literatura (40000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) (APHA, 1995). Utilizando a lei de Beer,  $\epsilon = A/bc$ , onde: A (absorbância), b (comprimento do caminho ótico em cm) e c (concentração em mol L<sup>-1</sup>) foi possível obter para diferentes concentrações, valores próximos de 42200 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.



**Figura 9.** Perfil espectroscópico do complexo formado na reação do Cr(VI) com DFC.

Em seguida foi feita a reação da DFC com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1% (v/v) com o Cr(VI) em concentrações diversas e monitorando a leitura do sinal de absorbância conforme o tempo, sendo seus valores mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Monitoramento do sinal de absorbância conforme o tempo de reação da DFC com o Cr(VI).

Tempo de leitura (min.)	Absorbância Cr(VI) 0,100 mg L <sup>-1</sup>	Absorbância Cr(VI) 0,200 mg L <sup>-1</sup>	Absorbância Cr(VI) 0,800 mg L <sup>-1</sup>
2	0,060	0,117	0,338
3	NF	0,119	NF
5	NF	0,119	0,380
6	0,063	NF	NF
8	NF	0,119	NF
10	0,060	NF	0,401
15	NF	NF	0,407

\* NF: não feito

Através dos dados obtidos nesse experimento é possível notar que o processo de complexação que ocorre conforme descrito na Figura 3, em concentrações de Cr(VI) na faixa de 0,100 - 0,200 mg L<sup>-1</sup> é rápido, porém na maior concentração investigada de 0,800 mg L<sup>-1</sup> leva até 10 minutos para ser obtida a estabilização do sinal analítico. A explicação para esse fenômeno está no tempo necessário para a estabilidade do complexo Cr(II) – difenilcarbazona (cor violeta) ser formado, ou seja, quanto maior a concentração do cromo hexavalente na solução mais tempo levará para a reação entrar em equilíbrio, uma vez que



a quantidade de DFC na solução é fixa. Sendo assim, foi adotado realizar a leitura das amostras após 10 minutos de reação com DFC em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1% (v/v) (APHA, 1995).

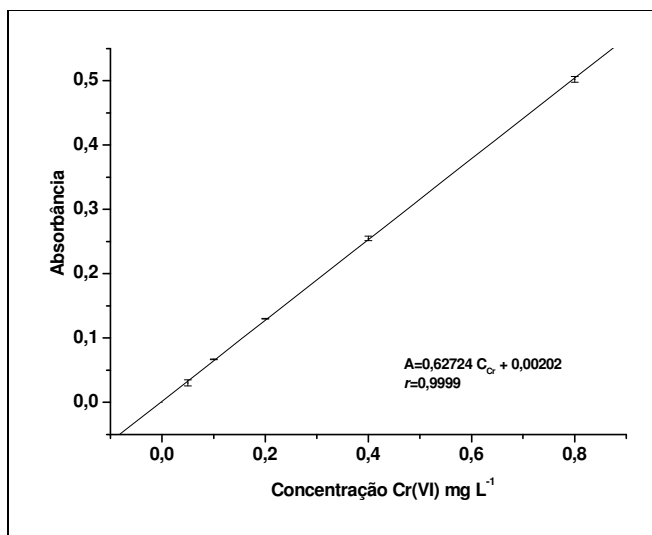
#### **4.6. Curvas analíticas para determinação de Cr(VI) por espectrofotometria na região do visível**

As primeiras curvas analíticas preparadas apresentaram alguns problemas, dentre os quais era observada uma perda de linearidade. O procedimento analítico para quantificação de Cr(VI) apesar de muito conhecido, não é descrito integralmente pela APHA (1995), deixando algumas lacunas essenciais ao desenvolvimento do trabalho. Depois de algumas determinações fixou-se um pH ácido adicionando-se  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1% (v/v) na solução de DFC (MATOS, 2006), pois nas análises anteriores o sinal observado apresentava baixa intensidade, não expressando os valores das concentrações reais. Algumas considerações foram investigadas com relação ao método. Em pH neutro o equilíbrio de reação está deslocado para a condição não complexada do Cr(VI), condição portanto, que não seria favorável.

Empregando cálculos estequiométricos foi calculada a concentração mínima de DFC para a complexação quantitativa do íon em questão. O tempo de reação do complexante é estipulado em torno de 10 minutos (APHA, 1995), porém estudos feitos mostraram que com 2 minutos já foi possível conseguir leituras estáveis, devido à rápida reação em meio ácido.

Uma triplicata de curvas analíticas foi feita a fim de aperfeiçoar o procedimento através de algumas alterações, principalmente com relação à diminuição do volume final dos padrões, algo importante quando se trata da política de gestão de resíduos gerados. Foram preparadas cinco soluções padrão com as seguintes concentrações: 0,050; 0,100; 0,200; 0,400 e 0,800  $\text{mg L}^{-1}$ . Em cada um dos balões foram adicionados, além do padrão de Cr(VI), 200  $\mu\text{L}$  do complexante DFC com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1% (v/v) e então, avolumados até 10 mL. Para todas as curvas além da solução da prova em branco, também era realizada a leitura do sinal da água deionizada, a fim de verificar se a diferença entre as duas leituras (branco e água deionizada) tinha boa repetibilidade, bem como avaliar a magnitude dos sinais analíticos. Os dados obtidos da curva analítica podem ser visualizados na Figura 10.

Os dados dessa triplicata expressaram boa repetibilidade e a diferença da leitura entre água deionizada e o branco foi irrelevante, sendo obtido um excelente valor de coeficiente de correlação ( $r = 0,9999$ ). Deve-se enfatizar que o método oficial (APHA, 1995) recomenda que o primeiro ponto da curva seja de 0,100  $\text{mg L}^{-1}$ , porém ensaios realizados com concentrações de 0,005; 0,010 e 0,050  $\text{mg L}^{-1}$  mostraram, respectivamente, sinais de absorvância de  $0,003 \pm 0,001$ ;  $0,007 \pm 0,001$  e  $0,033 \pm 0,001$  com boa repetibilidade e baixas estimativas de desvios padrão quando considerado um intervalo de confiança de 95% para  $n=6$ .



**Figura 10.** Curva analítica obtida para a determinação de Cr(VI). Nível de confiança de 95%,  $n = 3$ . A = absorbância;  $C_{Cr}$  = Concentração de Cr(III).

Os sinais de absorbância para concentrações de 0,005 e 0,010 mg L<sup>-1</sup> são muito baixos e próximos do sinal das amostras em branco (0,002±0,001), portanto, fogem do ideal. Todavia, pelo baixo valor de estimativas de desvio padrão observados para o ponto em concentração de 0,050 mg L<sup>-1</sup>, pode-se inferir que é confiável quantificar a espécie Cr(VI) pelo método da DFC entre as concentrações 0,050 e 0,800 mg L<sup>-1</sup>. Outro aspecto a ser destacado é que o valor de coeficiente linear esteve muito próximo de zero, sugerindo não haver tendência de desvio da lei de Beer e Lambert. Valores mais elevados de concentração para a curva analítica não foram investigados, pois no presente estudo a intenção é trabalhar com baixos valores de concentração, inclusive inferiores ao limite de quantificação (LQ) adotado como sendo o primeiro ponto da curva analítica mostrada na Figura 10.

De posse do método otimizado, foram elaboradas curvas analíticas com padrões em concentrações até 0,01 mg L<sup>-1</sup> a fim de estimar os limites de detecção e quantificação para o método, sendo obtido respectivamente, os valores 0,008 e 0,03 mg L<sup>-1</sup> para  $n=7$  e um nível de confiança de 95% (SKOOG, 2006).

#### 4.7. Determinação gravimétrica de cromo sob a forma de BaCrO<sub>4</sub>

O padrão de Cr(III) foi preparado através do sal CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O de pureza 95%, por esse sal não ser padrão primário foi feita sua determinação quantitativa através do método gravimétrico do BaCrO<sub>4</sub> (VOGEL, 1986).

Primeiramente foi feita uma aferição do método através de uma análise em triplicata, utilizando um padrão primário de dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) na qual se obteve resultado de 100% de recuperação do Cr(VI) na forma de cromato de bário (BaCrO<sub>4</sub>). Em seguida, em triplicata, foi feita a oxidação do Cr(III), seguido de determinação gravimétrica,

conforme método descrito no subitem 3.5. Os resultados podem ser observados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Grau de pureza do sal de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

<b>Triplicata</b>	<b>Massa teórica de Cr(III) (g)</b>	<b>Massa prática de Cr(III) (g)</b>	<b>Grau de pureza (%)</b>
<b>1</b>	0,1005	0,0977	97,2
<b>2</b>	0,1010	0,0963	95,3
<b>3</b>	0,1006	0,0973	96,7
<b>Média</b>			<b>96,4 ± 0,9</b>

Apesar de esse método estar sujeito à fontes de erros como: a etapa de oxidação do Cr(III), a precipitação do Cr(VI) na forma de  $\text{BaCrO}_4$ , sua filtração em cadinho de Gooch, a lavagem do precipitado, a secagem e a pesagem, mesmo assim o procedimento analítico foi adequado para os ensaios de quantificação a serem feitos. A média do grau de pureza do padrão de Cr(III) utilizado foi de 96,4±0,9 %.

#### **4.8. Curvas analíticas para determinação de Cr(III) por espectrofotometria na região do visível**

Para testar a não especificidade da DFC pelo Cr(III), foi preparada uma curva analítica conforme descrito em subitem 3.6. A importância do teste vem da necessidade do complexante DFC ser específico, pois uma vez que tal substância reage apenas com uma das espécies facilita a especiação dos íons em questão (VOGEL, 1986; APHA, 1995). Os resultados são mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Comparação entre os valores de absorbância obtidos para ambas as espécies de Cr em contato com a DFC.

<b>Cr (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Absorbância DFC / Cr(III)</b>	<b>Absorbância DFC / Cr(VI)</b>
0,000	0,000	0,001
0,025	0,001	0,013
0,050	0,001	0,028
0,100	0,001	0,055
0,200	0,000	0,112
0,400	0,000	0,220

Como é possível observar os valores de absorbância para Cr(III)-DFC são praticamente nulos, comprovando não haver afinidade entre as duas espécies, em contraste

com os valores de absorvência observados para Cr(VI)-DFC. Como era previsto, a difenilcarbazida (DFC) não reagiu com o Cr(III), porém com uma etapa de oxidação o cromo pode ser quantificado na forma hexavalente (APHA, 1995).

A Tabela 4 mostra o valor de absorvência para o Cr(III) oxidado. Esse ensaio foi realizado com o objetivo de verificar a efetividade do processo, onde o permanganato de potássio em meio ácido sulfúrico se mostra confiável na oxidação do Cr(III) à Cr(VI) uma vez que as absorvências dos valores práticos (obtidos para Cr(III)) foram similares com os valores teóricos, obtidos para Cr(VI).

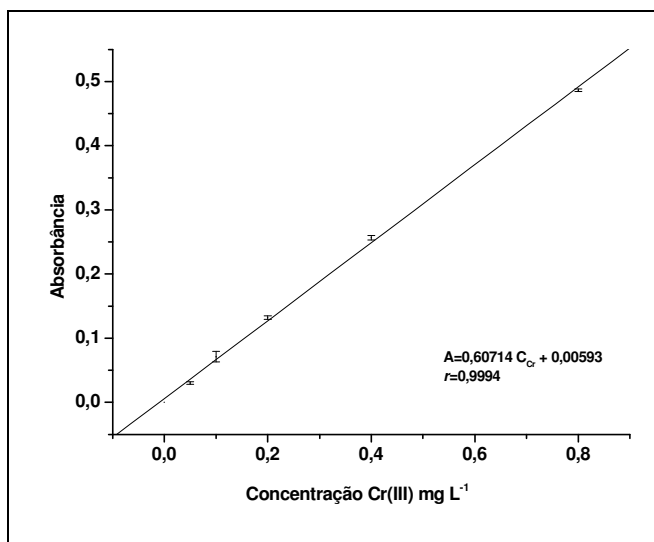
**Tabela 4.** Comparação entre os valores de absorvência teóricos e práticos obtidos para o cromo oxidado e em contato com a DFC.

<b>Solução padrão Cr(III) mg L<sup>-1</sup></b>	<b>Absorvência (teórico)</b>	<b>Absorvência (prático)</b>
0,05	0,020	0,019
0,10	0,046	0,043
0,50	0,231	0,223
1,00	0,444	0,428

Uma triplicata de curvas analíticas foi preparada de forma similar ao Cr(VI), porém utilizando Cr(III). Os padrões seguiram processo de oxidação com permanganato em meio ácido, onde a cada um dos balões foi adicionado, além do padrão de Cr(III) previamente oxidado, 200 µL do complexante DFC com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1% v/v) e então, avolumados até 10 mL. Para todas as curvas além da solução em branco, também era feita a leitura da água deionizada, mostrando baixa estimativa de desvio entre as provas em branco. A Figura 11 mostra a curva analítica obtida.

Os valores obtidos por meio dessas análises expressaram boa repetitividade, quando diferentes curvas foram comparadas entre si. As curvas analíticas exibiram valores médios de  $r = 0,9994$  expressando ótima linearidade, conforme evidenciado na Figura 11.

Cabe destacar que os valores apresentados acima foram obtidos após a otimização do método, ajustando as diversas variáveis como pH, concentração da DFC e tempo de leitura do complexo formado entre o Cr(VI) e a DFC. É importante salientar que houve melhora significativa do sinal quando o processo de oxidação foi feito sob fervura, ao invés de aquecimento brando.



**Figura 11.** Curva analítica obtida para a determinação de Cr(III). Nível de confiança de 95%  $n = 3$ ; A = absorbância;  $C_{Cr}$  = Concentração de Cr(III).

#### 4.9. Determinação de Cr(III) na presença de Cr(VI)

Uma vez que em amostras reais a análise desses íons é feita simultaneamente, surge o interesse de estudar a interferência de uma espécie iônica frente à outra. Dessa forma, foram feitos experimentos onde concentrações diferentes de Cr(III) e Cr(VI) foram determinadas simultaneamente para verificação de possíveis interferências na quantificação de uma das espécies, visando melhora na especificação. As Tabelas 5 e 6 mostram os resultados obtidos para concentrações de  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,050 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, para as duas espécies estudadas.

**Tabela 5.** Determinação de Cr(VI) e Cr(III) simultaneamente em concentrações iniciais de  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$  ( $n = 3$ , nível de confiança de 95%).

Cr(III) $0,50 \text{ mg L}^{-1}$	Cr(VI) $0,50 \text{ mg L}^{-1}$	Cromo total $1,00 \text{ mg L}^{-1}$
$0,50 \pm 0,02$	$0,50 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,05$

**Tabela 6.** Determinação de Cr(VI) e Cr(III) simultaneamente em concentrações iniciais de  $0,050 \text{ mg L}^{-1}$  ( $n = 3$ , nível de confiança de 95%).

Cr(III) $0,050 \text{ mg L}^{-1}$	Cr(VI) $0,050 \text{ mg L}^{-1}$	Cromo total $0,100 \text{ mg L}^{-1}$
$0,050 \pm 0,007$	$0,050 \pm 0,001$	$0,100 \pm 0,007$

Analisando as Tabelas 5 e 6 é possível verificar que as médias das triplicatas não expressam estimativas de desvios padrão significativos, para um nível de confiança de 95%, para as amostras de Cr(III) e Cr(VI), mesmo em concentrações de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ , que é o

primeiro ponto das curvas analíticas para ambas as espécies. Sendo assim, a especiação do cromo nessas concentrações é adequada e com sinais de desvios negligenciáveis, sendo, portanto, o método apropriado para a quantificação das duas espécies de cromo originárias dos estudos de sorção e dessorção que serão feitos.

#### 4.10. Estudo de variáveis relacionadas ao processo de sorção e dessorção na MTK-K10

O pH é uma variável importante no processo de sorção e dessorção de íons em materiais diversos podendo influenciar no deslocamento de equilíbrio desse sistema. Para tanto, o pH de alguns procedimentos foi investigado.

Conforme a Tabela 7, o material sorvente montmorilonita, saturada com íons potássio (MTK-K10) quando em contato com água deionizada diminuiu o pH da solução de 6,6 para 3,8. Esse resultado deve-se provavelmente ao tratamento inicial desse material com  $\text{HNO}_3$   $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ , que apesar da lavagem e do tratamento com íons potássio realizados pode ter mantido certa quantidade de  $\text{H}^+$  na superfície ou entre as lamelas do material. Quando em contato com a solução de cromo fez a mesma diminuir sensivelmente o pH de aproximadamente 5,1 para 4,7; novamente a justificativa desse comportamento vem em virtude da alta acidez que a MTK-K10 se encontrava devido ao seu tratamento inicial descrito no subitem 3.3.

**Tabela 7.** Valores de pH de soluções em contato com 0,100 g de MTK-K10

Substância	pH
- Água deionizada pura	6,6
- 5,0 mL de água deionizada com 0,100 g de MTK	3,8
- Solução de Cr(III) e Cr(VI) ambos à $(0,5 \text{ mg L}^{-1})$	5,1
- 5,0 mL solução de Cr(III) e Cr(VI) ambos à $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ com 0,100 g de MTK	4,7
- 5,0 mL de Solução de $\text{HNO}_3$ ( $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ )	0,7

Portanto, analisando esses resultados, pode-se prever que os processos de sorção, os quais serão mostrados adiante, foram feitos em pH na faixa de 5 a 6. Essa faixa de valor não está muito distante de valores usualmente relatados na literatura, sendo que em valores superiores a pH 6, a remoção da maioria dos íons metálicos em solução é completa (OBUKHOVSKAYA, 1982; SCHULTHESS e HUANG, 1990). Além disso, no caso do íon Cr(III), a literatura indica valores acima de 90% de remoção na faixa de pH entre 2 e 5, sendo que o processo de retenção do íon chega a 100% em menos de 30 minutos (CHUI, 2005). O estudo do processo de dessorção do Cr(III) retido na MTK ocorreu em  $\text{pH} < 1$ , pois 0,100 g do material na presença de 5,0 mL de  $\text{HNO}_3$  ( $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) mantém o pH próximo de

0,7. Essa medida foi realizada, com o intuito de conhecer o valor de pH para os estudos de dessorção, pois o processo de interação de Cr(III) com argilominerais é muito intenso (MC BRIDE, 1994), requerendo uma concentração de ácido elevada. Embora a elevada acidez possa alterar as características da fase sorvente, essa acidez é necessária para promover um processo de dessorção mais eficaz.

Ensaio prévios de sorção de Cr(III) em concentração de 0,50 mg L<sup>-1</sup> foram efetuados, sendo que a retenção desse íon foi completa com a fase mineral MTK-K10. Em seguida, foram feitos experimentos que verificaram o melhor tempo de agitação para dessorção do íon Cr(III). Os resultados obtidos foram de 67% para 10 minutos e 79% para 60 minutos de agitação, para MTK-K10. Para a vermiculita foram constatadas dificuldades na quantificação do Cr(III) dessorvido, pois a matriz desse material é muito complexa e liberava íons interferentes para o meio em alta concentração. É indicativo de que quanto maior o tempo de contato entre o argilomineral e o meio ácido (HNO<sub>3</sub> 2,0 mol L<sup>-1</sup>) maior é a recuperação, justamente devido a alta concentração de H<sup>+</sup> onde o equilíbrio é deslocado retirando o Cr(III) retido. Contudo, é inviável a análise quantitativa em tempo muito prolongado, pois o objetivo é viabilizar técnica que atenda as análises rotineiras de bancada com baixo custo e rapidez, portanto, os estudos foram realizados com dessorção em 10 minutos de agitação.

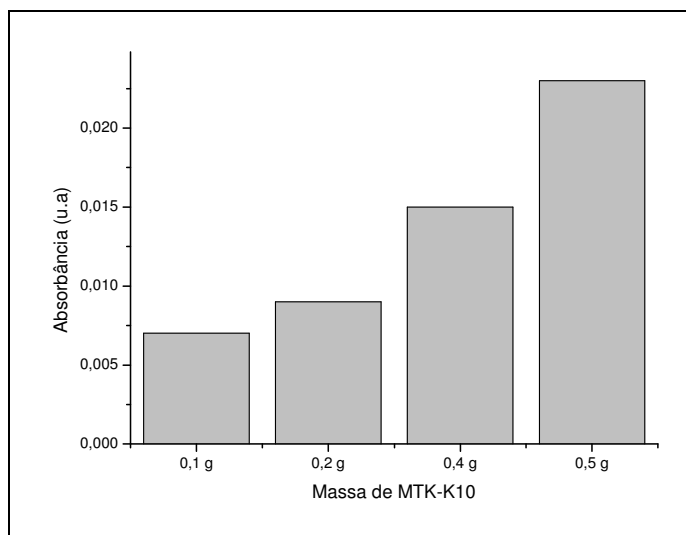
Um estudo de sorção e dessorção do Cr(III) variando as concentrações em 0,25; 0,50 e 1,00 mg L<sup>-1</sup> foi feito utilizando três amostras com 0,100 g de MTK-K10, obtendo cerca de 100% de sorção do íon em questão. Os resultados do processo de dessorção são mostrados na Tabela 8. Mesmo utilizando um equipamento de ultrassom, foram obtidos percentuais de recuperação de 66%; 74% e 77% depois de 3 dessorções sucessivas, indicando ainda que quanto maior a concentração de Cr(III) mais facilitada será a dessorção. Provavelmente isso ocorra devido à razão entre a quantidade de sítios disponíveis na MTK-K10 que nesse experimento foi mantida fixa e a concentração de Cr(III) que variou. Sendo assim, pode-se supor que quanto menos sítios disponíveis para a sorção do cromo trivalente, mais fracamente ligado ao material MTK-K10 esse íon ficará e consequentemente mais facilmente recuperável. Ainda na Tabela 8 é possível ressaltar que as duas primeiras dessorções ácidas recuperaram com maior facilidade os íons retidos, porém a partir da terceira dessorção os valores de absorbância registram baixos sinais e muito próximos das amostras em branco. Dessa forma, em virtude dessas constatações, o processo de recuperação é inviável por dessorção ácida, em decorrência do grande número de etapas que seriam necessários.

**Tabela 8.** Análise de recuperação em termos das diferentes concentrações de Cr(III) e das várias etapas de dessorção ácida.

Dessorção	Recuperação (%) Cr(III) 0,25 mg L <sup>-1</sup>	Recuperação (%) Cr(III) 0,50 mg L <sup>-1</sup>	Recuperação (%) Cr(III) 1,00 mg L <sup>-1</sup>
1 <sup>a</sup>	45	55	52
2 <sup>a</sup>	18	15	18
3 <sup>a</sup>	3	4	7
<b>Total</b>	66	74	77

Na tentativa de aprimorar o processo de dessorção, foi feito um procedimento em triplicata da sorção desse íon com apenas 30 segundos de agitação manual e 5 minutos de centrifugação, levando a um resultado de 99±1% de retenção, mostrando que o processo de sorção é rápido e eficaz. Entretanto, o processo de dessorção com 10 minutos de agitação em HNO<sub>3</sub> 2,0 mol L<sup>-1</sup> não demonstrou melhora na recuperação, expressando um valor médio de 68±5%.

Foi verificada também a influência da massa de MTK-K10 no processo de sorção de Cr(III). Para tal, massas diferentes de argilominerais (0,100; 0,200; 0,400 e 0,500g) foram utilizadas no processo sorção e de dessorção. Todavia, foi constatado que os resultados tanto de sorção como dessorção do íon retido, estavam sendo influenciados pelas maiores massas de argilomineral, pois de acordo com o aumento na quantidade de MTK-K10 o sinal da prova em branco era proporcionalmente aumentado, provavelmente em decorrência do aumento de íons lixiviados (Figura 12).



**Figura 12.** Valores de absorbância das provas em branco das amostras de montmorilonita-K10 saturada com íons potássio.



Sendo assim, optou-se em trabalhar com amostras de 0,100 g do material o que leva a um processo de sorção em torno de 100% sem que haja um maior comprometimento dos sinais das provas em branco; em especial porque o presente trabalho visa estudar a possibilidade de aplicações analíticas para a quantificação das duas espécies de cromo.

#### 4.11. Estudo de sorção do Cr (III) e Cr(VI) pelo argilomineral VTK

Para cumprir o objetivo geral da pesquisa foi necessário avaliar as limitações do procedimento proposto. Nesse ensaio, soluções de ambos os íons foram colocadas em contato com 0,200 g de vermiculita. A Tabela 9 mostra os resultados dessas análises.

**Tabela 9.** Valores de concentração e absorbância (entre parênteses) para os sobrenadantes do processo de sorção e dessorção do Cr(VI) e Cr(III) separadamente em VTK e avaliação da prova em branco.

Sobrenadante	Diferença entre prova em branco e água deionizada (Tubo 1)	Cr(III) 0,250 mg L <sup>-1</sup> (Tubo 2)	Cr(VI) 0,250 mg L <sup>-1</sup> (Tubo 3)
Processo de sorção	(0,002)	0,010 mg L <sup>-1</sup> (0,006)	0,270 mg L <sup>-1</sup> (0,164)
Processo de dessorção	(0,092)	0,105 mg L <sup>-1</sup> (0,064)	(- 0,013)

Analizando os dados do processo de sorção da Tabela 9, é possível verificar um baixo valor de absorbância para o sobrenadante do processo de sorção demonstrando boa retenção do Cr(III) (tubo 1/branco = 0,002), com baixo valor da amostra em branco. Verificando o sinal de absorbância para o sobrenadante do processo de sorção (tubo 2/ Cr(III) 0,25 mg L<sup>-1</sup> = 0,006), nota-se uma ótima sorção do Cr(III) pelo argilomineral VTK (96% do Cr(III) retido pela matriz), o mesmo já foi demonstrado na literatura (CHUI, 2005). Essa elevada retenção deve-se principalmente à elevada capacidade de troca catiônica (CTC) de 1,17 mmol g<sup>-1</sup> do argilomineral (ABATE e MASINI, 2005a) que facilita a troca de cátions M<sup>+</sup> que balanceia a carga negativa, por outros cátions com carga efetiva maior. Essa sorção de íons metálicos nos sítios, bem como outras interações do tipo íon–dipolo ou até ligações de hidrogênio é que fazem desse argilomineral um material em potencial na remoção de substâncias tóxicas como íons metálicos e pesticidas (MC BRIDE, 1994).

Para a especiação entre as duas formas iônicas de cromo, nessas mesmas condições o Cr(VI) não poderia ser retido, o que foi evidenciado através do bom resultado obtido pelo sobrenadante do processo de sorção (tubo 3/ Cr(VI) 0,25 mg L<sup>-1</sup> = 0,164), expressando uma recuperação de Cr(VI) de 108%. Analisando os três sobrenadantes pode-se notar que o procedimento experimental cumpre a finalidade, com um baixo sinal na prova em branco, retenção de 96% do Cr(III) em tempo relativamente pequeno e a não retenção do Cr(VI).

Entretanto, ao se avaliar os sobrenadantes do processo de dessorção das espécies retidas nos argilominerais dos três tubos (Tabela 9), foram observados sinais altamente significativos. De início, a absorbância para o sobrenadante do processo de dessorção (tubo 1/branco = 0,092) foi muito alta expressando uma concentração de Cr(III) dessorvido igual à 0,151 mg L<sup>-1</sup>. Como não foi feita nenhuma adição de qualquer um dos íons em contato com o argilomineral, não poderiam ser obtidos valores tão elevados. A explicação para tal resultado vem da possível dessorção de alguns cátions metálicos internos da matriz do argilomineral (Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, dentre outros) (VALDIVIEZO, 2004; CHUI, 2005; DÍAZ *et al.*, 2006; MATOS, 2006). Uma coloração laranja-avermelhada era obtida, pela adição da solução de DFC, o que denuncia a existência de algum íon metálico dessorvido pela solução ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>). Testes posteriores foram feitos e indicaram uma coloração muito parecida com a mistura de Fe(III) e Cr(VI) complexado com DFC. Isso sugere que a elevada concentração de H<sup>+</sup> do meio pode propiciar destruição do argilomineral, liberando ferro estrutural para a solução sobrenadante, o que é bastante provável, em decorrência do elevado teor de ferro nesse mineral, ao redor de 4,0% (ABATE e MASINI, 2005b).

A absorbância para o sobrenadante do processo de dessorção (tubo 2/ Cr(III) 0,25 mg L<sup>-1</sup> = 0,064) foi muito baixa expressando uma concentração de Cr(III) dessorvido igual a 0,105 mg L<sup>-1</sup>, com recuperação em torno de 39%, um valor ruim considerando que o estudo tem por objetivo desenvolver procedimentos analíticos quantitativos. A razão de tal resultado é devido ao alto potencial de sorção do argilomineral VTK, de forma que a interação do Cr(III) com a matriz é tão intensa que mesmo em condições ácidas extremas não ocorre dessorção total, correndo o risco ainda de degradação do material. A coloração violeta do sobrenadante quando em contato com a DFC mostra que parte do Cr(III) está sendo dessorvido. Todavia, com o passar dos minutos uma coloração avermelhada intensifica-se sumindo a coloração inicial, essa ocorrência de vários estágios de complexação é mais uma prova de que algum outro íon foi dessorvido do argilomineral, sendo o Fe<sup>3+</sup> o mais provável.

Para o sobrenadante do processo de dessorção (tubo 3/ Cr(VI) 0,25 mg L<sup>-1</sup> = - 0,013), conforme Tabela 9, o valor de absorbância não expressa um valor coerente, pois deveria ser igual ou aproximado ao sinal de absorbância do branco, uma vez que não houve retenção significativa do Cr(VI). É importante ressaltar que assim como ocorreu com a prova em branco, também houve o surgimento de uma coloração laranja-avermelhada nessa solução, comprovando assim que parte da matriz do argilomineral nesse processo sofreu algum tipo de efeito, liberando íons para o meio. Em decorrência de tais problemas, se fez necessária uma melhor avaliação do comportamento das provas em branco e das condições utilizadas no processo de dessorção.

#### 4.12. Avaliação das soluções das provas em branco

Devido à irregularidade do comportamento do argilomineral vermiculita (VTK), foi realizada uma triplicata de provas em branco a fim de verificar se os valores eram pelo menos reprodutíveis; num segundo passo foram realizadas leituras com dessorções ácidas sucessivas da triplicata utilizando-se das mesmas amostras de VTK em mesmas condições com o intuito de verificar se haveria uma diminuição dos sinais das provas em branco. A triplicata foi realizada empregando uma massa de 0,200 g de VTK, sendo conduzida empregando solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , para proceder a etapa de dessorção, sendo utilizado em seguida, o processo de oxidação de Cr(III), sem, contudo, ter sido adicionada qualquer espécie de cromo no tubo de centrífuga.

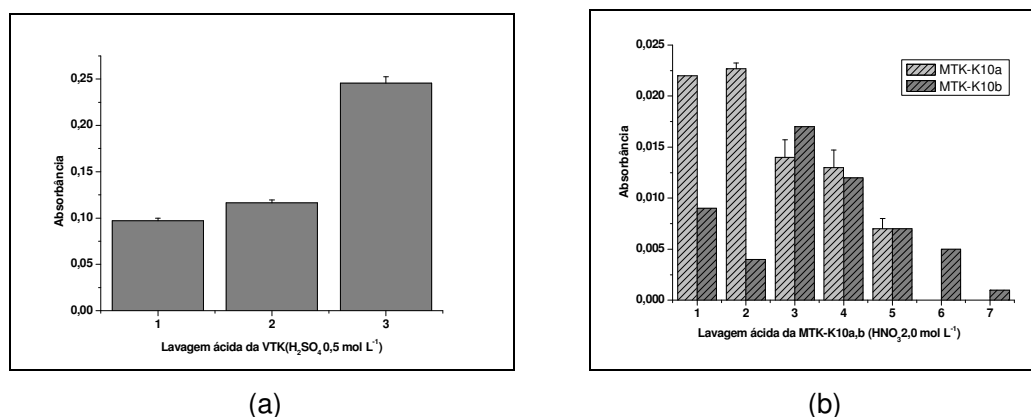
Analizando os resultados é possível verificar na primeira dessorção sinais altos de absorbância, considerando serem amostras em branco, porém reprodutivos. A estimativa do desvio padrão é pequena ( $s=0,003$ ) o que inicialmente é bom, pois viabiliza a técnica. Para a segunda dessorção os valores para absorbância aumentaram em torno de 20%, mantendo, entretanto o mesmo valor de  $s$ . Para a terceira dessorção os valores de absorbância com relação à primeira dessorção aumentam em 160% aproximadamente, com valor de  $s = 0,007$ . Nota-se então, através desses resultados que conforme se procede com dessorções sucessivas em meio ácido agressivo ( $c_{\text{H}^+} \approx 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), parte da matriz do argilomineral é destruída, liberando cada vez mais íons metálicos, os quais são responsáveis pelos altos sinais de absorbância. Outro aspecto a ressaltar, é a diferença de coloração para as amostras em branco com DFC nas diferentes dessorções. A primeira dessorção tem coloração violeta-avermelhada evidenciando logo na adição da DFC o tom violeta do complexo formado com o Cr(VI), porém nas subseqüentes dessorções o tom violeta some gradativamente, dando lugar ao tom laranja-avermelhado de origem desconhecida. Íons de ferro, molibdênio(VI), vanádio(V) e mercúrio são interferentes em potencial (VOGEL, 1986; APHA, 1995) e podem dificultar tanto na complexação do Cr(VI) devido à competição pela DFC, como na leitura da amostra. Por exemplo, um ensaio realizado com uma solução resultante da mistura de íons férrico e Cr(VI), quando adicionada de DFC mostra coloração avermelhada intensa e muito parecida com as colorações das amostras em branco da triplicata. Em outro ensaio realizado o Fe(III) é complexado com DFC dando tonalidade amarelada, já descrito por Vogel (1986) e APHA(1995) e quando essa solução é adicionada de Cr(VI), nada ocorre, independente da quantidade de Cr(VI) ou DFC. Esses ensaios comprovam que alguns íons como o Fe(III), servem de inibidores para a complexação do Cr(VI) com a DFC.

Quando o ácido fosfórico é adicionado à solução de Fe(III) e depois entra em contato com a DFC, nota-se uma diminuição da intensidade amarela, porém quando se adiciona a

DFC em uma solução de Fe(III), Cr(VI) e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , mesmo assim foi verificada a influência do Fe(III) na complexação do Cr(VI). Portanto, é provável que haja competições entre vários íons lixiviados da matriz do argilomineral VTK e Cr(VI) pela difenilcarbazida(DFC).

Apesar do procedimento analítico de especiação e concentração dos íons cromo utilizando o argilomineral VTK não proporcionarem resultados satisfatórios, não se pode descartar a hipótese para utilização desse material como matriz sorvente de íons metálicos em tratamento de efluentes ou como fase separadora das espécies de Cr(III) e Cr(VI); visto que o percentual de retenção de Cr(III) foi em torno de 100% e o Cr(VI) praticamente não foi retido. Cabe enfatizar, que as dificuldades observadas estão relacionadas ao método de quantificação espectrofotométrica de ambos os íons, podendo o argilomineral vermiculita ser utilizado em associação com métodos analíticos que não dependam da espectrofotometria.

Devido às limitações apresentadas pela VTK foi necessário um estudo com as provas em branco também com o material MTK-K10. Foi feita então uma triplicata de experimentos, para ambos os materiais com dessorções sucessivas, sendo utilizadas condições semelhantes, contudo, empregando solução de  $\text{HNO}_3$  2,0 mol  $\text{L}^{-1}$  devido a busca pela maior efetividade da purificação do material.



**Figura 13.** Valores de absorbância para as lavagens ácidas das amostras em branco, após tratamentos ácidos sucessivos. (a) Amostra de VTK; (b) Amostra de MTK-K10a,b.

Conforme mostra a Figura 13, as sucessivas lavagens ácidas realizadas para os dois argilominerais não demonstraram o mesmo perfil, onde a VTK deu origem a brancos reprodutivos, porém com sinais de absorbância muito altos (Figura 13a). Os sinais de absorbância obtidos para a MTK-K10 demonstraram uma ótima repetibilidade para as amostras em branco da duplicata (MTK-K10a) e triplicata (MTK-K10b), conforme demonstrado pelas barras de desvios, relativamente pequenas, mostradas na Figura 13b. Apesar de na terceira dessorção ocorrer um aumento da absorbância, nota-se que em seguida a fase mineral MTK-K10 tende a uma diminuição significativa nos sinais de absorbância, sugerindo que o material através desse processo fica mais puro. A partir da

sexta dessorção os sinais diminuem chegando quase a zero na sétima dessorção, sendo obtidos sinais de branco repetitivos e de baixa intensidade, quando comparados com a VTK que tem sinais com valores pelo menos quatro vezes mais altos. O resultado obtido era previsto, pois em comparação com a VTK, a MTK-K10 tem bem menos íons de ferro em sua composição percentual, bem como outros cátions (BHATTACHARYYA *et al.*, 2008). Além disso, o teor de ferro lixiviado em meio ácido pela MTK-K10 é muito inferior (0,6%) quando comparado a VTK (4,0%) (ABATE e MASINI, 2005b), visto que o Fe(III) provavelmente tenha sido o elemento interferente no método espectrofotométrico empregando a DFC.

#### 4.13. Estudo de sorção do Cr(III) e Cr(VI) separados em MTK-K10

Uma análise do processo de sorção do Cr(III) e Cr(VI) contra um branco em MTK-K10 foi realizada seguindo o procedimento já descrito no subitem 3.9, onde os sobrenadantes resultantes dos três tubos (tubo1 – branco, tubo 2 – Cr(III), tubo 3 – Cr(VI)) com 0,200 g de MTK-K10 foram analisados, e estão na Tabela 10.

**Tabela 10.** Valores de concentração e absorbância (entre parênteses) para os sobrenadantes do processo de sorção e dessorção do Cr(VI) e Cr(III) separadamente em MTK-K10 e avaliação da prova em branco.

Sobrenadante	Diferença entre prova em branco e água deionizada (Tubo 1)	Cr(III) 0,250 mg L <sup>-1</sup> (Tubo 2)	Cr(VI) 0,250 mg L <sup>-1</sup> (Tubo 3)
Processo de sorção	(0,006)	0,00 mg L <sup>-1</sup> (0,000)	0,18 mg L <sup>-1</sup> (0,083)
Processo de dessorção	(0,016)	0,17 mg L <sup>-1</sup> (0,084)	0,01 mg L <sup>-1</sup> (0,018)

Observando os resultados da Tabela 10 verifica-se que os valores de absorbância para os sobrenadantes das amostras em branco são bem baixos como já previsto anteriormente. O Cr(III) no processo de sorção foi praticamente todo retido na matriz de MTK-K10, porém ocorreu a retenção parcial de 28% do Cr(VI) não sendo um comportamento ideal para o que se propõe para a especiação, pois parte desse íon seria retido junto com o Cr(III) na matriz do argilomineral. No processo de dessorção em torno de 68% do Cr(III) retido foi dessorvido, não sendo próximo do valor desejado, ou seja, 100% de recuperação. Sendo assim, para se obter resultados satisfatórios, foi necessário um estudo envolvendo variáveis como pH de sorção e dessorção do Cr(III) sem que haja a retenção do Cr(VI); massa do material sorvente em relação a concentração de cromo; tempo de contato no processo de sorção e dessorção e otimização da técnica de filtração do sobrenadante resultante do processo como um todo. Visto que o maior problema está na inesperada

retenção do Cr(VI), sendo a mesma um comportamento indesejável na especiação, portanto, se faz necessário pesquisar métodos que diminuam essa interação entre esse íon e MTK bem como viabilizar técnicas que diminuam a forte interação com o Cr(III) e esse material (COELHO *et al.*, 2007; BHATTACHARYYA *et al.*, 2008), uma vez que o objetivo não é de apenas sorver essa espécie iônica, mas sim dessorver para fins de pré-concentração.

Dessa forma, o próximo passo foi tentar a diminuição da retenção do Cr(III) através da diminuição dos sítios de sorção da MTK-K10 disponíveis no processo, o que foi feito diminuindo-se a massa de MTK-K10 pela metade (0,100 g). Para melhorar ainda mais o processo de dessorção a concentração de Cr(III) foi elevada para 0,50 mg L<sup>-1</sup>, consciente de que devido à diminuição da disponibilidade de sítios de sorção e aumento da concentração do íon em questão, os íons ficariam mais fracamente retidos facilitando sua recuperação. É importante frisar, que ocorreria uma disputa entre as espécies Cr(III) e Cr(VI) em análise simultânea, sendo o Cr(III) preferencialmente sorvido devido à sua carga positiva propiciar a atração do material, cuja distribuição de carga é parcialmente negativa (DANA, 1970; SCHÖLLHORN, 1994; CERQUEIRA, 1999; WYPYCH *et al.*, 2005).

Avaliações do processo de sorção do Cr(III) e Cr(VI), ambos em concentração 0,50 mg L<sup>-1</sup>, bem como uma prova em branco utilizando a MTK-K10 foram feitas, seguindo o procedimento já descrito anteriormente, onde os sobrenadantes resultantes dos três tubos (tubo1 – branco, tubo 2 – Cr(III), tubo 3 – Cr(VI) com 0,100 g MTK-K10 foram analisados, e os resultados estão descritos na Tabela 11.

**Tabela 11.** Valores dos percentuais de sorção e de dessorção, e sinais de absorbância (entre parênteses) para as fases sobrenadantes do Cr(VI) e Cr(III) separadamente, e avaliação das provas em branco. Nível de confiança de 95%. Massa de MTK-K10 = 0,100 g.

	Diferença (prova em branco e água deionizada) (Tubo 1)	Cr(III) 0,50 mg L <sup>-1</sup> (Tubo 2) <sup>1</sup> (%)	Cr(VI) 0,50 mg L <sup>-1</sup> (Tubo 3) <sup>2</sup> (%)
<b>Sorção</b>	(0,001± 0,001)	98,8 ± 0,7	7 ± 3
<b>Dessorção</b>	(0,004± 0,001)	71 ± 7	2 ± 6

<sup>1</sup> n = 7; <sup>2</sup> n = 3

Avaliando os resultados da Tabela 11 pode-se constatar que os valores de absorbância para os sobrenadantes das provas em branco são pouco significativos, sugerindo não haver a presença de potenciais interferentes. O Cr(III) no processo de sorção foi praticamente todo retido na matriz de MTK-K10 em torno de 98,8 ± 0,7 de sorção, considerando que o desvio padrão relativo para n=7 é pequeno, nos mostra um ótimo potencial de sorção associado a ótima repetitividade do procedimento. O Cr(VI) foi retido em aproximadamente 7%, não sendo o melhor comportamento para o que se propõe na especiação, pois parte do Cr(VI) ficaria retido junto com o Cr(III) na matriz do argilomineral.

Contudo, em caso de análise simultânea dessas espécies, quando se compara com a avaliação anterior à essa (Tabela 10) nota-se uma ótima diminuição da retenção do Cr(VI) de 28% para 7% o que incentiva a continuidade do estudo sobre as variáveis massa e concentração de MTK-K10 e cromo. Outro aspecto a ser levado em conta, é que quanto menor o valor de pH no processo de sorção, maior a possibilidade de retenção do Cr(VI) (na forma de  $\text{HCrO}_4^-$ ) em virtude da presença de sítios em algumas cavidades do material sorvente ocupados por íons  $\text{H}^+$ . Isso viabilizaria interações pontuais do cromo hexavalente com a fase mineral (FRITZEN *et al*, 2006). Nos resultados mostrados na Tabela 11, o pH de sorção estava entre 5 e 6, sendo necessário o aumento do mesmo para faixa entre 7 e 8 a fim de gerar um meio levemente alcalino propiciando a retenção do Cr(III) e inibindo a do Cr(VI) sem que haja a formação de hidróxido.

No processo de dessorção, em torno de 71% do Cr(III) retido foi dessorvido em meio ácido, ficando um pouco aquém de um valor satisfatório de recuperação, porém levemente melhor com relação ao primeiro percentual obtido de 68% de sorção.

Estudos foram feitos, a fim de avaliar as melhores condições para a dessorção do íon Cr(III) retido, sendo investigadas outras variáveis como pH de sorção e dessorção desse íon, relação entre a quantidade de MTK-K10 e concentração de Cr(III), concentração de  $\text{HNO}_3$  e tempo de contato entre o ácido e o argilomineral. O melhor meio para sorção do Cr(III) foi em pH próximo de neutro ou entre 6 e 7, já para a dessorção foi utilizada uma solução de  $\text{HNO}_3$  2,0 mol  $\text{L}^{-1}$  levando o pH da suspensão de argilomineral para valores inferiores a 1, sendo que concentrações mais elevadas de ácido não foram testadas. Para determinar concentrações de Cr(III) até 0,50 mg  $\text{L}^{-1}$ , a utilização de 0,100 g de MTK-K10 foi ideal, pois está dentro do valor de CTC da MTK-K10 de 0,59 mmol  $\text{g}^{-1}$  (ABATE e MASINI, 2005b), sem que haja um consumo desnecessário da fase sorvente.

#### **4.14. Estudo de sorção do Cr(III) e Cr(VI) juntos em MTK-K10**

Depois das análises feitas com os íons cromo separadamente, o próximo passo foi estudar o comportamento das duas espécies juntas, uma vez que o intuito do presente trabalho é quantificar as espécies simultaneamente, através da utilização do material MTK-K10 como fase sorvente do Cr(III). O procedimento, depois de otimizado, foi feito considerando que no processo de sorção o Cr(III) fica retido na matriz do material e o Cr(VI) em solução. Em uma primeira etapa, o Cr(VI) do sobrenadante foi quantificado utilizando o método da DFC e posteriormente o Cr(III) sorvido foi dessorvido em  $\text{HNO}_3$  2,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e quantificado pelo mesmo método depois da etapa de oxidação. Nas Tabelas 12 e 13 são mostrados os resultados obtidos para o estudo feito com massas fixas de MTK-K10 iguais a 0,100 g.

**Tabela 12.** Valores dos percentuais de sorção e de dessorção, e sinais de absorbância (entre parênteses) para as fases sobrenadantes do Cr(VI) e Cr(III) juntos, e avaliação das provas em branco. Nível de confiança de 95%,  $n = 3$ . Massa de MTK-K10 = 0,100 g.

	Diferença (prova em branco e água deionizada)	Cr (III) 0,50 mg L <sup>-1</sup> (%)	Cr(VI) 0,50 mg L <sup>-1</sup> (%)
<b>Sorção</b>	(0,002± 0,001)	99 ± 2	4 ± 3
<b>Dessorção</b>	(0,006± 0,001)	82 ± 2	Não realizado

**Tabela 13.** Valores dos percentuais de sorção e de dessorção, e sinais de absorbância (entre parênteses) para as fases sobrenadantes do Cr(VI) e Cr(III) juntos, e avaliação das provas em branco. Nível de confiança de 95%,  $n = 6$ . Massa de MTK-K10 = 0,100 g.

	Diferença (prova em branco e água deionizada)	Cr (III) 0,05 mg L <sup>-1</sup> (%)	Cr(VI) 0,05 mg L <sup>-1</sup> (%)
<b>Sorção</b>	(0,002± 0,001)	99 ± 2	4 ± 3
<b>Dessorção</b>	(0,006± 0,001)	81 ± 3	Não realizado

Considerando que o Cr(VI) tem baixa afinidade pela matriz da MTK-K10, ele não deveria ser retido – até porque ocorre uma competição dos sítios entre as espécies de Cr(III) e Cr(VI), onde o Cr(III) é facilmente retido. Esse comportamento é confirmado nas Tabelas 12 e 13 com a alta quantidade do íon presente na fase sobrenadante. O método realizado em triplicata apresentou um resultado ao redor de 96% de Cr(VI) na fase sobrenadante para as concentrações diferentes de 0,500 e 0,050 mg L<sup>-1</sup>, com um valor de  $s$  razoável em termos analíticos. A explicação para tal comportamento seria envolvendo as possíveis interações entre o Cr(VI) e a matriz do argilomineral que também é capaz de reter espécies aniônicas e neutras a partir da sorção em cargas positivas (Al(OH)<sup>2+</sup> e Fe(OH)<sup>2+</sup>) temporárias formadas a partir da associação do H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> (OLIVEIRA, 2008). Já a sorção do Cr(III), como era previsto, ficou em torno de 99% confirmando novamente o grande potencial de sorção dessa espécie por parte do material MTK-K10. Na recuperação do Cr(III) três dessorções sucessivas em meio ácido gerou um valor médio ao redor de 81%, o qual não está muito próximo da recuperação total, porém apresentou um baixo valor de  $s$  e uma melhora significativa quando comparado com o procedimento com os íons separados na Tabela 11. Conforme Giannetti *et al.* (2002) quanto mais carregados positivamente estão os íons, maior a força de atração por argilominerais MT e VT em virtude desses materiais estarem parcialmente carregados negativamente em função da substituição isomórfica ocorrida em sua formação. Sendo assim, o Cr(III) é retido com facilidade pela matriz da MTK-K10 e o Cr(VI) permanece em solução, pois está na forma de cromato (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), razão para ser repelido pelo material. A Tabela 11 mostra que 7 ± 3% do Cr(VI) foi retido quando colocado na ausência de Cr(III) em contato com a MTK-K10, mas essa retenção diminuiu para 4 ± 2% quando colocado junto com o Cr(III) (Tabelas 12 e 13) para análise simultânea.



Provavelmente ocorre a competição entre as espécies diminuindo ainda mais a sorção do Cr(VI) em virtude da diminuição dos sítios de sorção ocasionada pela ocupação dos mesmos pelo Cr(III).

Esse mesmo procedimento foi novamente feito com concentrações de Cr(III) e Cr(VI) iguais a 0,50 mg L<sup>-1</sup> e massas de MTK-K10 de 0,050 e 0,025g. Os resultados estão expressos nas Tabelas 14 e 15.

**Tabela 14.** Valores dos percentuais de sorção e de dessorção, e sinais de absorbância (entre parênteses) para as fases sobrenadantes do Cr(VI) e Cr(III) juntos, e avaliação das provas em branco. Nível de confiança de 95%,  $n = 3$ . Massa de MTK-K10 = 0,050 g.

	Diferença (prova em branco e água deionizada)	Cr (III) 0,50 mg L <sup>-1</sup> (%)	Cr(VI) 0,50 mg L <sup>-1</sup> (%)
<b>Sorção</b>	(0,002 ± 0,001)	101 ± 1	6 ± 7
<b>Dessorção</b>	(0,003 ± 0,001)	85 ± 9	Não realizado

**Tabela 15.** Valores dos percentuais de sorção e de dessorção, e sinais de absorbância (entre parênteses) para as fases sobrenadantes do Cr(VI) e Cr(III) juntos, e avaliação das provas em branco. Nível de confiança de 95%,  $n = 3$ . Massa de MTK-K10 = 0,025 g.

	Diferença (prova em branco e água deionizada) (Tubo 1)	Cr (III) 0,50 mg L <sup>-1</sup> (Tubo 2) (%)	Cr(VI) 0,50 mg L <sup>-1</sup> (Tubo 3) (%)
<b>Sorção</b>	(0,002 ± 0,001)	100 ± 3	2 ± 2
<b>Dessorção</b>	(0,003 ± 0,001)	89 ± 13	Não realizado

Considerando os resultados obtidos nas Tabelas 12, 13, 14 e 15 para dessorção do Cr(III) (0,500 mg L<sup>-1</sup>) é possível observar que a recuperação do Cr(III) aumenta significativamente quando é mantida a concentração desse íon fixa e se diminui a quantidade do argilomineral. Utilizando 0,100 g de MTK-K10, a recuperação é de 81±2%; para 0,050 g da MTK-K10 a recuperação aumenta para 85±9% e o mesmo procedimento feito com 0,025 g desse material leva uma recuperação de 89±13%. Tal comportamento leva a considerar que a dessorção do íon retido é dependente da quantidade do mineral e provavelmente devido à quantidade de sítios disponíveis para ocorrência da troca catiônica; pois, conforme diminui a massa, os íons Cr(III) estariam mais vulneráveis a sofrerem o processo de dessorção. Esses experimentos sugerem que a utilização de massas menores, seria mais apropriada.

Um último ensaio feito com 0,025 g de MTK em contato com ambas as espécies de Cr em concentrações de 0,05 mg L<sup>-1</sup> estão mostrados na Tabela 16.

**Tabela 16.** Valores dos percentuais de sorção e de dessorção, e sinais de absorbância (entre parênteses) para as fases sobrenadantes do Cr(VI) e Cr(III) juntos, e avaliação das provas em branco. Nível de confiança de 95%,  $n = 3$ . Massa de MTK-K10 = 0,025 g.

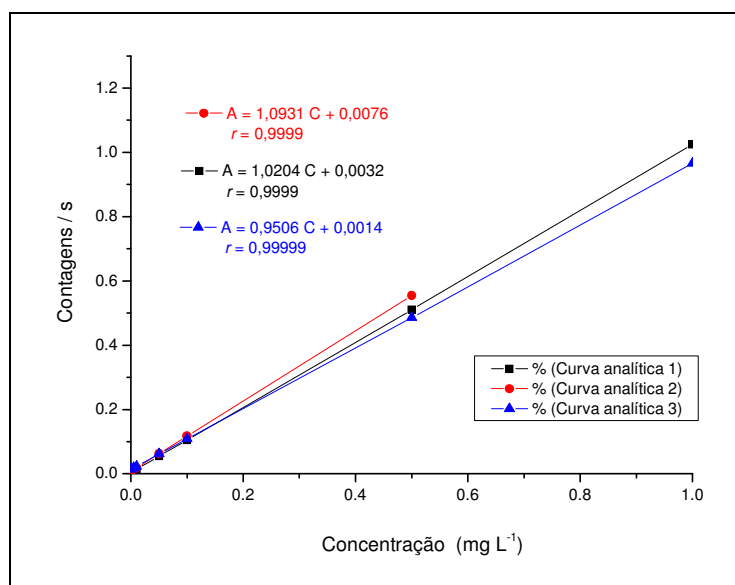
	Diferença (prova em branco e água deionizada)	Cr (III) 0,05 mg L <sup>-1</sup> (%)	Cr(VI) 0,05 mg L <sup>-1</sup> (%)
<b>Sorção</b>	(0,002 ± 0,001)	104 ± 9	2 ± 8
<b>Dessorção</b>	(0,003 ± 0,001)	86 ± 9	Não realizado

Mesmo diminuindo bastante a concentração de íons cromo, houve boa especiação entre Cr(III) e Cr(VI), sendo retidos em torno de 100% e 2% respectivamente. Os valores obtidos foram melhores que os resultados mostrados na tabela 11.. Na recuperação do Cr(III) retido, através do meio ácido, foi obtido percentual de dessorção próximo de 86 %, não variando muito com relação ao que se conseguira em concentrações mais altas de íon cromo. Dessa forma, o processo de remoção do Cr(III) em concentrações que variam de 0,05 a 0,5 mg L<sup>-1</sup> é eficiente e próximo de 100 % quando se utiliza 25,0 mg de montmorilonita (MTK-K10). A mesma eficiência é notada, quando o enfoque é dado para a especiação entre Cr(III) e Cr(VI), para o qual, com massas reduzidas de MTK-K10 é verificada uma diminuição significativa da retenção do Cr(VI) em torno de 2 ± 2 %. Para dessorção do íon Cr(III) retido na MTK-K10, foram observados valores de recuperação variando entre 81 ± 3 e 89 ± 13 sendo esses valores elevados quando se diminui a quantidade de MTK-K10 até 0,025 g, provavelmente isso ocorra devido a diminuição do número de sítios a serem ocupados pelos íons Cr(III) com interações fortes, deixando-os mais disponíveis para dessorção.

Cabe salientar que o método mesmo com as variáveis otimizadas, abrange uma série de incrementos de erros advindos das várias etapas que expõe a amostra em contato com o material MTK-K10 (filtração, lavagem do material, oxidação do Cr(III), dentre outros), gerando, portanto, uma expectativa quanto a melhora do método se viesse a utilizar análise quantitativa mais sensível como AAS ou ICP-OES. Os resultados obtidos são satisfatórios, embora os percentuais de recuperação obtidos para Cr(III) ficaram abaixo do valor esperado (< 100%). Pode-se inferir que na mistura do cromo em dois estados de oxidação, seria possível manter o Cr(III) retido, em decorrência da forte interação existente com a MTK-K10, e propiciar a análise quantitativa da fase sobrenadante contendo Cr(VI) por técnicas analíticas variadas.

#### 4.15. Curva analítica para Cr(VI) por ICP-OES

As curvas analíticas para Cr(VI) que foram obtidas a partir das sete soluções padrão contendo padrão de ítrio, conforme subitem 3.11., foram elaboradas, sendo variadas as concentrações de 0,001 a 1,000 mg L<sup>-1</sup>, pois na espectrofotometria UV-VIS já havia se trabalhado com baixas concentrações desses íons até 0,050 mg L<sup>-1</sup>. No entanto, o objetivo nesse caso, seria de explorar concentrações ainda mais baixas, na tentativa de se avaliar o potencial do material MTK-K10 como agente de especiação para cromo trivalente. A análise foi feita considerando os comprimentos de onda mais intensos para os elementos cromo (283,563 nm) e ítrio (371,030 nm) sem que haja interferência de uma espécie na outra.



**Figura 14.** Triplicata das curvas analíticas obtidas para cromo por ICP-OES.

Analisando as curvas analíticas da Figura 14 onde o cromo foi determinado em comprimento de onda 283,563 nm, é possível notar que houve boa reprodutibilidade e repetibilidade nas concentrações mais baixas, sendo os coeficientes de correlação ( $r = 0,9999$ ) muito bons. O LQ (limite de quantificação) é considerado o ponto mais baixo da curva analítica (0,001 mg L<sup>-1</sup>) (INMETRO, 2003; SKOOG, 2006), valor confiável demonstrado pela linearidade da curva.

Valores mais elevados de concentração para a curva analítica não foram investigados, pois no presente estudo a intenção foi trabalhar com baixos valores de concentração. É importante verificar que houve boa repetitividade dos sinais principalmente em concentrações baixas, denotando confiabilidade ao método, porém para cada grupo de determinações feitas por ICP-OES foi montada uma curva analítica. Os coeficientes angulares para essa triplicata de curvas expressam boa resposta em termos da intensidade

de contagens por segundo e baixo desvio padrão relativo ( $1,0 \pm 0,2$ ) considerando nível de confiança 95%, para  $n = 3$ . Para avaliar a exatidão do método foi analisado material de referência certificado (NIST 1643e – Trace Elements in Water), onde uma amostra desse material diluída cinco vezes gerou uma solução com concentração  $0,004 \text{ mg L}^{-1}$ . Essa amostra foi lida três vezes (início, meio e fim da análise) contra curva analítica 1 da Figura 14 resultando na média  $0,004 \pm 0,001 \text{ mg L}^{-1}$ . Esse resultado demonstra boa exatidão e precisão do método uma vez que a concentração do material de referência depois de corrigida ( $0,019 \pm 0,002 \text{ mg L}^{-1}$ ) é próxima do valor certificado teórico ( $0,020 \pm 0,001 \text{ mg L}^{-1}$ ) expressando 95 % de recuperação com bom valor de estimativa de desvio padrão.

#### 4.16. Análise de sorção do Cr(VI) e do Cr(III) separados em MTK-K10 utilizando determinação por ICP-OES

O objetivo dessa análise foi avaliar se o material MTK-K10 por estar carregado negativamente não sorve o Cr(VI) uma vez que o mesmo está na forma aniônica, porém o Cr(III) é totalmente retido. Para analisar o cromo na fase sobrenadante, utilizou-se da técnica de ICP-OES, visando obter melhor sensibilidade e seletividade em comparação com o método espectrofotométrico (SKOOG, 2006). A Tabela 17 mostra os valores obtidos nesse experimento.

**Tabela 17.** Valores dos percentuais de recuperação de Cr(VI) nas fases sobrenadantes em contato com MTK ou VTK. Nível de confiança de 95%,  $n = 3$ .

	MTK (0,025 g)	VTK (0,025 g)
<b>Recuperação (%)</b> <b>Cr (VI) <math>0,050 \text{ mg L}^{-1}</math></b>	$107 \pm 7$	$101 \pm 3$

O ensaio feito na Tabela 17 mostra que o método teve melhora significativa quando implementada a técnica de determinação por ICP-OES. Nota-se que a MTK-K10 demonstrou baixa afinidade pelo Cr(VI) visto que o sobrenadante continha  $107 \pm 7 \%$  dessa espécie, o mesmo ocorreu com a VTK expressando recuperação do Cr(VI) em torno de  $101 \pm 3 \%$ , tendo então os dois materiais baixa afinidade pelo Cr(VI). De acordo com os valores obtidos pode-se inferir que não houve sorção da espécie Cr(VI) para os dois materiais estudados.

Ensaio análogo ao exposto na Tabela 17, foi feito com o Cr(III) e os sorventes em mesmas concentrações, demonstraram percentuais de sorção acima de 98 %, uma vez que os valores desse íon encontrados no sobrenadante foram inferiores ao limite de quantificação ( $LQ = 0,001 \text{ mg L}^{-1}$ ). Assim, pode-se inferir que a sorção de cromo trivalente foi completa.

Resultado análogo já ocorrera nos ensaios feitos anteriormente com o método da DFC (Tabelas 12, 13, 14 e 15), o que sugere que os materiais MTK-K10 e VTK exibem propriedades de especiação muito atrativas para íons cromo, sendo necessária a avaliação de algumas variáveis do método.

#### 4.17. Sorção de Cr(VI) e do Cr(III) juntos em MTK-K10 utilizando determinação por ICP-OES

Como o método estudado visa analisar simultaneamente as duas espécies de cromo mais estáveis em ambientes aquáticos (KOTAŠ e STAZICKA, 2000; PIMENTEL, 2003) julga-se necessário estudar a sorção das espécies também juntas. Para tal, foram feitos experimentos de sorção, porém em concentrações diversas para ambas as espécies.

Considerando que o processo de sorção do Cr(III) tenha sido completo pelo sorvente, foram preparadas soluções com concentrações iguais das espécies de cromo (0,010; 0,050 e 0,500 mg L<sup>-1</sup>) a fim de verificar a sorção do Cr(III) em presença do Cr(VI). De posse do conhecimento da quantidade de cada uma das espécies, foi possível deduzir o que aconteceria ao colocar essas soluções em contato com os materiais MTK-K10 e VTK. Como são concentrações iguais de ambos os íons para cada ensaio, é previsto que depois do processo de sorção a determinação por ICP-OES mostre apenas metade da concentração inicial de cromo total, referente ao cromo hexavalente não retido pela matriz dos materiais MTK-K10 e VTK. Os resultados dessa análise estão expressos na Tabela 18.

**Tabela 18.** Valores dos percentuais de recuperação de Cr(VI) junto com o Cr(III) nas fases sobrenadantes em contato com MTK-K10 ou VTK. Nível de confiança de 95%,  $n = 3$ .

Concentração de Cr (VI) (mg L <sup>-1</sup> )	MTK (0,025 g)	VTK (0,025 g)
0,010	102 ± 13	102 ± 1
0,050	110 ± 10	105 ± 5
0,500	98 ± 1	75 ± 4

Analisando a Tabela 18, pode ser notado que para 0,025 g de MTK-K10 em 1 minuto de contato com soluções de Cr(VI) não ocorre retenção significativa desse íon na faixa de concentração de ambas as espécies entre 0,010 mg L<sup>-1</sup> e 0,500 mg L<sup>-1</sup>, considerando a retenção total do Cr(III). Isso sugere que o tempo de equilíbrio para esse sistema foi atingido. Sendo assim, para esse material é possível viabilizar a técnica analítica que diferencie quantitativamente as duas espécies de cromo. O mesmo pode ser citado para o argilomineral vermiculita (VTK), porém, seria importante confirmar a porcentagem de recuperação do Cr(VI) em concentrações mais altas (0,500 mg L<sup>-1</sup>), pois somente 75 ± 4 % desse íon foi recuperado. Pode ser erro analítico, mas se não for confirmada essa hipótese,

surge uma nova necessidade de estudo, em decorrência do aparente aumento da retenção de Cr(VI) para valores de concentração mais elevados.

É importante citar que o método de quantificação via ICP-OES melhorou em muito os resultados para análise de cromo total, em termos de sensibilidade, quando comparamos com o método da DFC, sendo possível fazer determinações com valores menores que 0,01 mg L<sup>-1</sup>, conforme a curva analítica da Figura 22. Nas Tabelas 19 e 20 são mostrados resultados comparativos para os dois métodos.

**Tabela 19.** Comparação entre cromo total previsto e cromo total obtido pela determinação por ICP-OES. Nível de confiança de 95%,  $n = 6$ .

<b>Cromo total previsto (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cromo total obtido (mg L<sup>-1</sup>)</b>
0,020	0,021 ± 0,001
0,100	0,099 ± 0,001
1,000	1,02 ± 0,02

**Tabela 20.** Comparação entre cromo total previsto e cromo total obtido pela determinação espectrofotométrica na região do visível utilizando a DFC. Nível de confiança de 95%,  $n = 6$ .

<b>Cromo total previsto (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cromo total obtido (mg L<sup>-1</sup>)</b>
0,100	0,096 ± 0,006
0,200	0,21 ± 0,02
0,800	0,81 ± 0,03

As determinações de cromo total realizadas por espectrofotometria na região do visível utilizando a DFC como reagente cromogênico revelam na Tabela 20 bons valores médios e baixos desvios. As concentrações de cromo total variaram de 0,100 a 0,800 mg L<sup>-1</sup>, quando se compara com as concentrações utilizadas nas determinações por ICP (Tabela 19) nota-se que a menor concentração determinada pelo método da DFC é 5 vezes maior que a menor concentração determinada por ICP-OES. Portanto, mesmo em concentrações baixas é notável a melhor sensibilidade por ICP-OES, sendo também perceptível uma pequena melhora na precisão e exatidão.

#### **4.18. Aplicação do método proposto para especiação do cromo**

Foi proposto o método para especiação dos íons Cr(III) e Cr(VI) utilizando o material MTK-K10 como fase sorvente separadora das espécies e o ICP-OES como técnica para determinação. Para tal, foram coletadas amostras de águas residuais, já tratadas, de três empresas galvânicas que trabalham com processo de eletrodeposição de cromo na região da grande Curitiba.

As amostras A, B e C foram coletadas em tubo de polietileno de 1L em empresas diferentes e armazenadas sob refrigeração a 4 °C. Todas as amostras já estavam prontas para o descarte uma vez que passaram por tratamento convencional já descrito anteriormente, onde o Cr(VI) é reduzido à Cr(III) e precipitado, sendo logo após floculado ou decantado por um período de 5 dias. O sobrenadante recebe correção do pH e em seguida é lançado na rede de esgoto urbana e a borra galvânica é segregada e repassada para órgão responsável pelo tratamento.

#### **4.18.1 Neutralização das amostras**

O preparo da amostra consistiu inicialmente em ajustar o pH da amostra próximo de neutro ou levemente alcalino, pois para sorção do Cr(III) é a melhor condição (GIANNETTI *et al.*, 2002; CHUI, 2005). Para tanto, se utilizou de solução de hidróxido de sódio concentrado (NaOH) para neutralização do pH ácido das amostras.

As amostras A, B, C e D apresentaram pH inicial de 3,9; 9,2; 6,8 e 7,0, respectivamente, sendo necessária a neutralização da acidez da amostra A em virtude das condições ótimas para realizar o processo de sorção.

O artigo 14 da resolução CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005) recomenda que águas doces para descarte de efluentes deva estar na faixa de pH entre 6 e 9, portanto nota-se que somente as amostras C e D estariam dentro do limite de pH permitido, estando a amostra B muito próxima desse valor e a amostra A muito ácida e com valor fora das normas estabelecidas para lançamento de efluentes.

#### **4.19. Determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostra de efluente aquoso e comparação da técnica ICP / MTK-K10 com o método espectrofotométrico da DFC**

Após o ajuste de pH, as amostras foram preparadas em triplicata e depois o Cr(VI) não retido pelo material sorvente foi determinado por ICP-OES utilizando curva analítica recém-preparada. Também foram analisadas as amostras de cromo total, sendo o Cr(III) calculado a partir da diferença entre cromo total e Cr(VI). Para nível de comparação foi utilizado o método da DFC. Os resultados estão mostrados na Tabela 21.

Conforme a resolução CONAMA nº 397 de 3 de abril de 2008, os limites máximos para Cr(III) são de 1,0 mg L<sup>-1</sup> e para Cr(VI) de 0,1 mg L<sup>-1</sup> tendo atualmente um grupo de trabalho avaliando outros parâmetros a fim de estabelecer limites para a soma das concentrações totais de metais tóxicos (BRASIL, 2008).

Os resultados obtidos para a análise por ICP-OES descrita da Tabela 21 mostram inicialmente que ocorreu especiação através da utilização do material sorvente MTK-K10.

Os valores de cromo total foram sempre maiores que os valores de Cr(VI), sendo a diferença entre as duas determinações, resultante do Cr(III) sorvido pela matriz da MTK-K10. Quanto à técnica utilizada é possível inferir que houve boa repetitividade, pois os valores de  $s$  são baixos e pouco significativos para a maioria das amostras, considerando intervalo de confiança de 95 % para  $n = 3$ . Nota-se também que em baixas concentrações, a análise por ICP-OES utilizando a MTK-K10 como fase especiadora tem melhor repetitividade, porém em altas concentrações a análise perde robustez no que diz respeito às estimativas de desvio padrão. A amostra C é um ótimo exemplo de que em concentrações baixas do analito é possível conseguir repetitividade do procedimento analítico.

**Tabela 21.** Comparação entre o método espectrofotométrico (DFC) padrão de referência (APHA, 1995) e o método proposto utilizando a MTK-K10 como material especiador. Determinação por ICP-OES de Cr(III), Cr(VI) e cromo total das amostras reais de efluentes galvânicos após tratamento convencional. Nível de confiança de 95%,  $n = 3$ .

Amostras	Íons	ICP-OES / MTK-K10 Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Espectrofotometria Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	(ER) Erro relativo (%)	Índice Z
A	Cr(III)	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01 (< LQ *)	50,0	1,00
	Cr(VI)	0,41 ± 0,02	0,44 ± 0,02	6,8	1,50
	Cr total	0,44 ± 0,02	0,46 ± 0,01	4,3	2,00
B	Cr(III)	0,3 ± 0,2	0,45 ± 0,05	27,0	2,40
	Cr(VI)	3,1 ± 0,2	3,09 ± 0,04	0,6	0,50
	Cr total	3,4 ± 0,4	3,54 ± 0,07	3,9	2,00
C	Cr(III)	0,02 ± 0,02	0,04 ± 0,03 (< LQ *)	50,0	0,66
	Cr(VI)	0,09 ± 0,01	0,10 ± 0,01	10,0	1,00
	Cr total	0,11 ± 0,04	0,14 ± 0,04	21,4	0,75

\* LQ = limite de quantificação (UV-Vis) (0,05 mg L<sup>-1</sup>).

Com relação às concentrações dos íons pertencentes à amostra, é clara a situação encontrada na Tabela 21, estando as amostras A e B com quantidades de Cr(VI) acima do limite estabelecido pela norma CONAMA n°397. A amostra A tem 0,41 ± 0,02 mg L<sup>-1</sup> sendo esse valor quatro vezes maior que o limite máximo. Na amostra B foram encontrados 3,1 ± 0,2 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI) estando esse valor 30 vezes maior que o permitido pela legislação e o Cr(III) exibiu apenas 0,3 ± 0,2 mg L<sup>-1</sup>, sendo aproximadamente 10 % do cromo total. Assim, provavelmente o tratamento convencional utilizado para redução do cromo não foi eficaz, comprometendo a precipitação da maioria do cromo na forma de hidróxido de cromo Cr(OH)<sub>3</sub>.

A amostra C foi a única que forneceu concentrações de ambos os íons abaixo do limite máximo para o lançamento do efluente, estando também o pH da solução em conformidade com a norma CONAMA.



Em virtude da necessidade de se comparar o método de especiação do cromo proposto através da utilização da MTK-K10 como fase separadora dos íons com o método referência da APHA, foi então realizada a determinação de cromo nessas amostras reais utilizando o método espectrofotométrico da DFC. A determinação pelo método da DFC foi realizada, calculando-se os valores expostos na Tabela 21 através de curva analítica obtida com baixo coeficiente linear (0,0008), boa sensibilidade e ótimo coeficiente de correlação (0,9998).

Na avaliação da exatidão utilizando um material de referência, os valores obtidos pelo laboratório (média e o desvio padrão de uma série de ensaios em replicata) foram comparados com os valores certificados do material de referência e método de referência. Para esta comparação foram calculadas, as médias e estimativas dos desvios padrão entre as triplicatas, o erro relativo (ER) e o índice Z (Z score) (INMETRO, 2003).

Uma forma de avaliar a exatidão do método é através do cálculo do erro relativo (ER), expresso em percentagem, através da eq. 7:

$$ER = \frac{X_{lab} - X_v}{X_v} . 100 \quad \text{eq. 7}$$

Onde:

$X_{lab}$  = valor obtido experimentalmente ou média aritmética de valores obtidos;

$X_v$  = valor aceito como verdadeiro (valor certificado).

Os erros relativos (Tabela 21) obtidos na comparação entre os métodos para especiação de íons cromo por espectrofotometria de UV-VIS e ICP-OES associada ao material sorvente se mostraram coerentes para análises de Cr total e Cr(VI), expressando valores menores que 10 % de erro, porém o cálculo da diferença entre Cr total e Cr(VI) feita para saber a quantidade de Cr(III) não expressaram valores muito bons chegando a ocorrer até 50 % de erro relativo.

Devido a esses resultados se mostrarem com erros aleatórios se fez necessária a verificação de outro parâmetro de comparação entre as metodologias de determinação.

O índice Z é um modo de avaliar o desempenho do laboratório utilizando as médias associadas aos valores de desvio padrão relativo. Quantifica o desempenho analítico do participante, estimativas de variabilidade e problemas de comparabilidade entre ensaios de proficiência através da eq. 8:

$$Z = \frac{X_{lab} - X_v}{s} \quad \text{eq. 8}$$

Onde:

$X_{lab}$  = valor obtido pelo laboratório;

$X_v$  = valor aceito como verdadeiro (valor certificado);

$s$  = estimativa de desvio padrão (incerteza do valor certificado).

A avaliação pode ser feita (ISO Guia 43 – ensaios de proficiência por comparação interlaboratorial) de acordo com a seguinte escala de pontuação:

$Z \leq 2$  = satisfatório;

$2 < Z \leq 3$  = questionável;

$Z > 3$  = insatisfatório.

Conforme a Tabela 21 que exhibe os resultados da especiação por ICP / MTK-K10 e pelo método espectrofotométrico da DFC (método padrão internacional de referência), é possível comparar quantitativamente os valores utilizando o índice Z (Z score) (INMETRO, 2003) onde a maioria das amostras demonstra desvios satisfatórios através de valores de  $Z \leq 2$ . Somente o cálculo utilizado para Cr(III) na amostra B levou a um valor questionável com Z igual a 2,4, porém é necessário ressaltar que esse íon é determinado indiretamente através da diferença entre Cr(VI) e o cromo total. Sendo assim é possível inferir que as técnicas utilizadas são passíveis de comparação. Sendo a especiação espectrofotométrica de íons cromo pela DFC um procedimento internacionalmente reconhecido (APHA, 1995), pode-se afirmar que a especiação de íons cromo utilizando a MTK-K10 associada à determinação via ICP-OES é viável, mas ainda se faz necessária a verificação de alguns parâmetros de validação.

#### **4.20. Sorção de Cr(III) e de Cr(VI) em amostra de efluente aquoso para diferentes valores de pH**

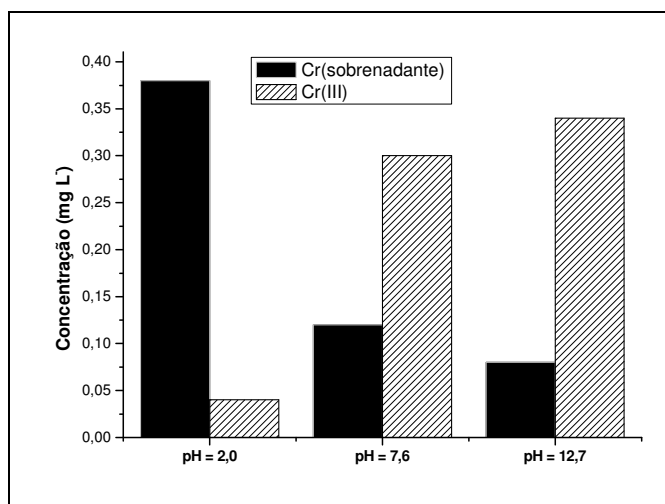
Para verificar a influência do pH na sorção de ambas as espécies de cromo foi realizado um ajuste de pH a fim de se obter para a mesma amostra condições ácida, neutra e alcalina. Para tanto uma parte da amostra D foi acidificada até pH = 2,0 com ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) e outra parte da amostra D foi alcalinizada até pH 12,7 com hidróxido de sódio, gerando assim três amostras com diferentes potenciais hidrogeniônicos.

É importante relatar que as amostras depois do acerto do pH, foram colocadas em contato com o material sorvente. Os resultados foram relacionados na Tabela 22 e na Figura 15.

**Tabela 22.** Resultado das determinações de Cr(III) e Cr(sobrenadante) para a amostra D em diferentes valores de pH. Nível de confiança de 95%,  $n = 3$ .

Amostras	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
D	Cr(III)	Cr(sobrenadante)
pH = 2,0	0,04 ± 0,03	0,38 ± 0,09
pH = 7,6	0,30 ± 0,05	0,12 ± 0,01
pH = 12,7	0,34 ± 0,04	0,08 ± 0,02

Observou-se boa repetitividade, para o nível de confiança de 95% e  $n = 3$ , de acordo com os valores das estimativas de desvio padrão observadas na Tabela 22.



**Figura 15.** Influência do pH na sorção das espécies de Cr(III) e Cr(sobrenadante) presentes em águas de efluentes galvânicos previamente tratados.

Conforme Figura 15 é possível deduzir que em menor valor de pH a sorção do Cr(III) em MTK-K10 é diminuída em virtude da competição com íons H<sup>+</sup> dificultando a troca do mesmo pelo Cr(III). Assim, parte do Cr(III) não é retido, ficando em solução com o Cr(VI) que nesse experimento é expresso por Cr(sobrenadante). Esse efeito pode levar à conclusões errôneas caso o pH de sorção do cátion não esteja próximo do neutro, sendo que a situação pode ser invertida, caso o pH esteja mais básico, levando ao arraste de parte do Cr(III) na MTK-K10 devido à possível formação de hidróxido. Eventualmente, poderia ter também ocorrido uma conversão das espécies Cr(III) e Cr(VI) conforme se altera o pH da solução (Figura 1), porém o método espectrofotométrico para determinação de Cr(VI) utiliza a DFC em meio ácido sulfúrico 0,1% sem que haja a conversão desse íon. Outro aspecto a ser observado é que a amostra é um efluente industrial tratado, portanto, pode ter substâncias redutoras que venham a reduzir o Cr(VI) conforme diminui o pH do meio. Sendo assim, seria necessária análise espectrofotométrica do sobrenadante de uma amostra padrão controlada a fim de verificar a ocorrência de possíveis e indesejáveis conversões das espécies.

## 5. CONCLUSÕES

Os ensaios químicos de purificação do argilomineral vermiculita comprovaram ser um material bastante heterogêneo quanto à composição elementar, constituindo-se inclusive de íons da mesma espécie do elemento a ser analisado. Devido a essa composição fica dificultado principalmente o desenvolvimento da prova em branco por espectrofotometria molecular na região do visível pelo método da DFC e do processo de dessorção do íon retido. Esse argilomineral sorve muito bem o Cr(III) e poderia ser utilizado para retirada de íons metálicos tóxicos de ambientes aquáticos.

O material montmorilonita-K10 conforme análise realizada por MEV tem uma matriz mais homogênea e não libera tantos interferentes, resultado obtido pelo estudo realizado onde o sinal da amostra em branco se mostrou baixo e reprodutivo. O Cr(III) foi retido aproximadamente em 100% pela MTK-K10, porém não conseguindo uma recuperação quantitativa pela dessorção em ácido nítrico 2,0 mol L<sup>-1</sup>. Outro problema foi a significativa retenção do Cr(VI) na MTK-K10 notada em algumas determinações por espectrofotometria na região do visível utilizando a DFC, provavelmente ocasionada por interações íon-dipolo ou ligações de hidrogênio.

Apesar das dificuldades encontradas para a dessorção do íon retido, a MTK-K10 se mostrou mais eficiente que a VTK no que diz respeito ao processo de sorção e análise da prova em branco quando a determinação é realizada por método espectrofotométrico utilizando a DFC. É claro que não se pode deixar de ressaltar que a MTK-K10 é bem mais fácil de manipular, isso é comprovado desde o processo de purificação da amostra com ácido até a facilidade de mistura com a água deionizada para as lavagens.

Quando a sorção foi feita utilizando o ICP-OES como método de determinação, os resultados obtidos se mostraram satisfatórios na separação de ambas as espécies de cromo citadas, tanto para o argilomineral vermiculita como sorvente, quanto para o material MTK-K10. A sensibilidade e repetitividade da determinação por ICP-OES se mostraram melhores de que na determinação pelo método espectrofotométrico da DFC, facilitando as determinações das várias análises realizadas.

A especiação do cromo depende da ótima interação do Cr(III) com o material sorvente sem que o Cr(VI) seja retido. Dessa forma, é viável especiar cromo através de método que propicie a separação prévia do Cr(III) pelo material MTK-K10 ou argilomineral vermiculita, sendo o Cr(VI) determinado por ICP-OES e o Cr(III) pela diferença do cromo total em solução.

Variáveis como quantidade do material sorvente, concentração do analito, tempo de contato e pH do processo de sorção e dessorção foram investigadas, sendo consideradas ótimos parâmetros para se avaliar o procedimento como um todo.

Ainda foi feita uma comparação entre a especiação pelo método da DFC recomendado pela APHA e o método proposto com o sorvente MTK-K10, onde ocorreu especiação para ambas as técnicas e com pequenas diferenças quantitativas que podem ser sanadas através de estudos mais detalhados. O fato importante é que o material MTK-K10 não somente separou os íons cromo hexavalente e trivalente, mas também o fez com boa repetibilidade e baixo limite de quantificação ( $LQ = 0,001 \text{ mg L}^{-1}$ ), quando comparado com o método padrão (APHA, 1995).

Portanto, os resultados obtidos no presente trabalho sugerem que seja possível empregar a fase mineral MTK-K10, como um ótimo agente de especiação para discernir entre as espécies de Cr(III) e Cr(VI), com boa repetibilidade, e ótimo limite de quantificação, especialmente, quando se utiliza uma técnica de quantificação mais sensível. Também pode-se afirmar que a possibilidade de pré-concentração analítica de Cr(III) é possível, porém com recuperações inferiores à valores desejáveis, em decorrência da forte interação entre Cr(III) e as fases minerais. A MTK-K10 se mostrou um material mais atrativo para aplicações analíticas, o que, contudo, não inviabilizaria a utilização da vermiculita para aplicações ambientais, como a remoção de íons Cr(III) de meio aquoso.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABATE, G. **Propriedades de complexação e adsorção de partículas de interesse ambiental na presença e ausência de ácido húmico. 1. Adsorção de Cd(II) e Pb(II) em vermiculita. 2. Adsorção de atrazina e metabólitos em solo.** Tese de Doutorado - Instituto de Química da USP, 2003.
- ABATE, G.; MASINI, J. C. **Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect 262, 33-39, 2005a.
- ABATE, G.; MASINI, J. C. **Adsorption of Atrazine, Hydroxyatrazine, Deethylatrazine, and Deisopropylatrazine onto Fe(III) Polyhydroxy Cations Intercalated Vermiculite and Montmorillonite.** Journal of Agricultural and Food Chemistry. 53, 1612-1619, 2005b.
- ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. **Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite.** Applied Clay Science 38, 227-236, 2008.
- ADRIA-CEREZO, D. M.; LLOBAT-ESTELLE'S, M.; MAURI'-AUCEJO, A.R. **Preconcentration and speciation of chromium in waters using solid-phase extraction and atomic absorption spectrometry.** Talanta 51, 531-536, 2000.
- AFZALI, D.; MOSTAFAVI, A. **Determination of Trace Amounts of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup> Ions After Preconcentration onto PAN-Immobilized Organo Nanoclay as a New Sorbent.** Journal AOAC International. 91, 1430-1434, 2008.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. **O Uso de Sílica Gel Organofuncionalizada como Agente Sequestrante para Metais.** Química Nova. 23, 496-503, 2000.
- AKTAŞ, Y.K. **Flame atomic absorption determination of some metal ions in water samples after preconcentration on montmorillonite modified with trioctylamine.** Fresenius Environmental Bulletin. 14, 993-998, 2005.
- AKTAŞ, Y.K.; İBAR, H. **Flame atomic absorption determination of some metal ions in water samples after preconcentration on montmorillonite modified with trioctylamine,** Journal Indian Chemistry Society 14, 993-998, 2005.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils.** Blackie: USA and Canadá, 1993.
- ANDERSON, R. A. **Chromium, glucose intolerance and diabetes.** Journal of the American College of Nutrition. 17, 548, 1998. *apud* MATOS, W. O., 2006.
- APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition.** Water Environment Federation, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, DC, USA, 1995.
- AYDIN, F. A.; SOYLAK, M. **Thulium hydroxide: A new coprecipitant for speciation of chromium in natural water samples.** Journal of Hazardous Materials. 162, 1228-1232, 2009.
- BAIRD, C. **Química Ambiental.** 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BALL, J. W.; McCLESKEY, R. B. **A new cation-exchange method for accurate field speciation of hexavalent chromium.** Talanta. 61, 305-313, 2003.
- BARCELOUX, D. G. **Chromium.** J. Toxicol. Clin. 37, 173, 1999.
- BARNHART, J. **Occurrences, uses, and properties of chromium.** Regul. Toxicol. Pharm. 28, S3, 1997.
- BARROS, A. R. B. **Remoção de Íons Metálicos em Água Utilizando Diversos Adsorventes,** Dissertação de Mestrado - UFSC, 2001.

- BENHAMMOUA, A.; YAACOUBI, A.; NIBOU, L.; TANOUTI, B. **Chromium(VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant stevensite**. Journal of Hazardous Materials. 140, 104–109, 2007.
- BÉNI, A.; KAROSI, R.; POSTA, J. **Speciation of hexavalent chromium in waters by liquid–liquid extraction and GFAAS determination**. Microchemical Journal. 85, 103 – 108, 2007.
- BHATTACHARYYA K. G.; SEN GUPTA, S. **Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite**. Advances in Colloid and Interface Science. 140, 114–131, 2008.
- BORAI, E. H.; EL-SOFANY, E. A.; ABDEL-HALIM, A. S.; SOLIMAN, A. A. **Speciation of hexavalent chromium in atmospheric particulate samples by selective extraction and ion chromatographic determination**. Trends in Analytical Chemistry. 21, 11, 2002.
- BORGES, A. R.; SHAMAH, O. S.; PÊGAS, G.; MILANI, M. R.; NIENCHESKI, L. F. **Estudo da Especiação do Cromo no Estuário da Lagoa dos Patos-Rio Grande/RS**. 16-SBQ/Sul, 2008.
- BOUSSEMARY, M.; GHADDAF, M. **The determination of the chromium speciation in sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry**. Analytica Chimica Acta. 262, 103, 1992.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI J. E. W. A. **Acabamento de metais**. In: Manual de tratamento de águas residuárias e industriais, 345-354. São Paulo: CETESB, 1993.
- BRASIL. **Ministério da Saúde**. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. CETESB, 2001.
- BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005.
- BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução CONAMA nº 397, de 03 de abril de 2008.
- BRIGATTI, M.F.; LAURORA, A.; Malferrari, D. ; M'EDICI, L.; POPPI, L. **Adsorption of [Al(Urea)6]3+ and [Cr(Urea)6]3+ complexes in the vermiculite interlayer**. Applied Clay Science. 30, 21, 2005.
- BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Cristal structures of Clay minerals and their X-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980.
- BROWN, G. E.; PARKS, G. A.; O'DAY, P. A. **Sorption of minerals-water interfaces:macroscopic and microscopic perspective**. In: MINERAL SURFACES, D. J. Vaughan & R. A. D.; Patrick Chapman & Hall. 138-147, 1995. *apud* CHUI, Q.S.H., 2005.
- CALFA, B. A.; TOREM, M. L. **Biorreagentes - aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por biossorção/bioflotação**. Ouro Preto: Metalurgia & Materiais. Revista Escola de Minas. 60, 3, 537-542, 2007.
- CARRERA, A. M. M.; VARAJÃO, A. F. D. C.; GONÇALVES, M. A. **Caracterização Mineralógica das Argilas da Península de Santa Elena, Equador**. Ouro Preto: Geociências. Revista Escola de Minas. 61, 1, 97-105, 2008.
- CERQUEIRA, A. A. **Utilização de argilas na remoção de íons cromo presentes em efluentes industriais**. Monografia (Especialização em Química Ambiental) – Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 1999.
- CHEPCANOFF, V. **Separação e recuperação de cromo e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais de galvanoplastia por troca iônica**. Dissertação de mestrado – USP, 2001.

- CHUI, Q. S. H. **Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorvedora de metais**, Engenharia Sanitária Ambiental. 10, 58-63, 2005.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. **Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas**. Química Nova. 30, 5, 1282-1294, 2007.
- COSTA, G. E. L.; NEUMANN, R. **Transformação de vermiculita para biotita, visando melhor refinamento via método de Rietveld para quantificação de fases: estudo de caso com a vermiculita de Santa Luzia – PB**. XVII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2009.
- CUESTA, A.; TODOLI, J. L.; MORA, J.; CANALS, A. **Rapid determination of chemical oxygen demand by a semi-automated method based on microwave sample digestion, chromium(VI) solvent extraction and flame atomic absorption spectrometry**. Analytica Chimica Acta. 372, 399 - 409, 1998.
- DA FONSECA, M. G.; DE OLIVEIRA, M. M.; ARARAKI, L. N. H.; ESPINOLA, J. G. P.; AIROLDI, C. **Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution**. Journal Colloid Interface Science. 285, 50-55, 2005.
- DA FONSECA, M. G.; DE OLIVEIRA, M. M.; ARARAKI, L. N. H. **Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral**. Journal of Hazardous Materials. B137, 288–292, 2006.
- DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Rio de Janeiro: LTC, 2, 1970.
- DAS, N. C.; BANDYOPADHYAY, M. **Removal of lead by vermiculite medium**. Applied Clay Science. 6, 221-231, 1991.
- DÍAZ, A.; JÍMÉNEZ, J.; PÉREZ, M.; NARVÁEZ, P. C. **Planteamiento y evaluación de las aplicaciones de los productos obtenidos en la hidrólisis alcalina de lãs virutas de cromo generadas durante el procesamiento del cuero**. Colômbia: Ingeniería e Investigación. 26, 3, 50-57, 2006.
- FARIAS, M.; MARTINELLI, M.; HOFF, S. **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2008.
- FATMA, **Fundação de Amparo à Tecnologia e ao Meio Ambiente**. 2004.
- FERRI, T.; MINELLI, L.; ROSSI, S.; SANGIORGIO, P. **Use of modified chelating resin to study trace metals in environmental aqueous matrices**. Ann. Chim. 86, 595 - 603, 1996.
- FRANCISCHETTI, J. **Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorbtiva**. Dissertação de Mestrado – UFSC, 2004.
- FRITZEN, M. B.; SOUZA, A. J.; SILVA, T. A. G.; SOUZA, L.; NOME, R. A. **Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface–water interface**. Journal of Colloid and Interface Science. 296, 465 – 471, 2006.
- GAD, S. C. **Acute toxicity of four chromate salts. Proceedings of the Chromium Symposium**. 4358. In: DHHS/ATSDR Toxicological Profile for Chromium (Draft). 51, 1986.
- GAO, P. Y.; FENG, R. L.; ZHANG, H. Z.; LI, Z. Q. **Determination of trace chromium in water by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on a soluble membrane**. Analyt. Lett. 31, 1095 - 1106, 1998.
- GARCIA-SANCHEZ, A.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X. **Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils**. Science Total Environmental. 242, 179-188, 1999.
- GIANNETTI, B. F.; ALMEIDA, C. M. V. B.; BONILLA, S. H.; VENDRAMETO, O. **Nosso cromo de cada dia: benefícios e riscos**. Laboratório de Físico-Química Teórica e Aplicada – Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista, 2002.



- GJERDE, D. T.; WIEDERIN, D. R.; SMITH, F. G.; MATTSON, B. M. **Metal speciation by means of microbore columns with direct-injection nebulization by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.** Journal of Chromatography. 640, 73 - 78, 1993.
- GOLDANI, E. **Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão.** UFRGS, 2007.
- GOMES, C. F. **Argilas – O que são e para que servem.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
- GOYER, R. A.; CHERIAN, M.G. **Toxicology of Metals, Biochemical Aspects.** New Iork: Handbook of Experimental. Pharmacology, Springer-Verlag, 1995.
- GRIM, R. M. **Clay mineralogy.** 2ª ed. New York: McGraw-Hil Book Company, 1968.
- GUPTA, G. S.; SHARMA Y. C. **Environmental management of textile and metallic industrial effluents.** Journal of Colloid and Interface Science. 168, 18-124, 1994.
- HENRIQUE JÚNIOR, S. S.; MONTEIRO, M. I. C.; DA SILVA, L. I. D.; NETO, A. A.; CARNEIRO, M. C. **Especiação de cromo usando método espectrofotométrico e análise multicomponente.** Rio de Janeiro: CETEM, 2007.
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos.** DOQ-CGCRE-008, 2003.
- ISSHIKI, K.; SOHRIN, Y.; KARATANI, H.; NAKAYAMA, E. **Preconcentration of chromium(III) and chromium(VI) in sea water by complexation with Quinolin-8-ol and adsorption on macroporous resin.** Analytica Chimica Acta. 224, 55 - 64, 1989.
- JANEGITZ, B. C.; LOURENÇÃO, B. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O. **Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias.** Química Nova, 30, 4, 2007.
- JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares.** Química Nova. 27, 734-738, 2004.
- JOHNSON, C. A. **Rapid ion-exchange techniques for the separation and preconcentration of chromium(VI) and chromium(III) in fresh water.** Analytica Chimica Acta. 238, 273 - 278, 1990.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 413, 2001.
- KOTA'S, J.; STASICKA, Z. **Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation.** Environmental Pollution. 107, 263, 2000.
- KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. **Comparative study of analytical methods for the determination of chromium in groundwater samples containing iron.** Microchemical Journal. 93, 236–241, 2009.
- LIRA, L. F. B.; ANJOS, D. S. C.; SILVA, J. M. O.; NETO, B. B. **Avaliação dos fatores que influenciam o aumento interlamelar da montmorilonita.** 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.
- LUZ, A. B.; BALTAR, C. A. M.; OLIVERIA, C. H.; ARANHA, I. B. **Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras.** Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo. Rio Janeiro: CETEM, 2004.
- LYUBCHIK, S. I.; LYUBCHIK, A. I.; GALUSHKO, O. L.; TIKHONOVA, L. P.; VITAL, J., FONSECA, I. M.; LYUBCHIK, S. B. **Kinetics and Thermodynamics of the Cr(III) Adsorption on the Activated Carbon from Co-mingled Wastes.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 242, 151-158, 2004.

- MARTENDAL, E.; MALTEZ, H. F.; CARASEK, E. **Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples determined by selective separation and preconcentration on silica gel chemically modified with niobium(V) oxide.** Journal of Hazardous Materials. 161, 450 – 456, 2009.
- MATOS, W. **Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras sólidas.** Dissertação de Mestrado – UFSCar, 2006.
- MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A. **Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica.** Química Nova. 31, 6, 2008.
- MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A. **Especiação de cromo em cimentos e derivados de cimento brasileiros.** Química Nova. 32, 8, 2094-2097, 2009.
- MC BRIDE, M.B. **Environmental Chemistry of Soils.** New York: Oxford University Press. 1994.
- MELLO MONTE, M. B.; FRANÇA, S. C. A.; UGARTE, J. F. O.; GRACIANO, F. P. R. **Comparação estática do fator de expansão de concentrados de vermiculita.** Rio de Janeiro: CETEM, 01, 201 – 208, 2004.
- MUGO, R. K.; ORIAN, K. J. **Seagoing methods for the determination of chromium(III) and total chromium in sea water by electron-capture detection gas chromatography.** Analytica Chimica Acta. 271, 1 - 9, 1993.
- NARIN, I.; KARS, A.; SOYLAK, M. **A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples.** Journal of Hazardous Materials. 150, 453–458, 2008.
- NUSKO, R.; HEUMANN, K.G. **Cr(III)/Cr(VI) speciation in aerosol particles by extractive separation and thermal ionization isotope dilution spectrometry.** Fresenius Journal Analytica Chemistry. 357, 1050 - 1055, 1997.
- OBUKHOVSKAYA, T.D.; **Mercury sorption by soil minerals.** Soviet Soil Science. 14, 49-55, 1982.
- OLIVEIRA, M. M. **Obtenção de isothermas de troca iônica de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em vermiculita e suas caracterizações.** Dissertação de Mestrado – UFPB, 2008.
- PAVEL, J.; KLIMENT, J.; STOERK, S.; SUTER, O. **Preservation of trace chromium(VI) in water and waste water samples.** Fresenius Journal Analytica Chemistry. 321, 587 - 591, 1985.
- PHILIPPI JÚNIOR, A. **Saneamento do meio.** São Paulo: FUNDACENTRO - USP, 1992.
- PIMENTEL, M. A. S. **Controle da dosagem de metabissulfito de sódio em efluentes contendo cromo hexavalente.** Escola Nacional de Saúde Pública, 2003.
- PINTO, A. C.; OLIVEIRA, C. H.; RIBEIRO, N. M. **Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas.** Química Nova. 31, 3, 562-568, 2008.
- RAJESH, N.; MISHRA, B. G.; PAREEK, P. **Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on a mixed bed adsorbent (acid activated montmorillonite–silica gel) column.** Spectrochimica Acta. Part A 69, 612-618, 2008.
- SANTOS, F. A. **Uso das escamas da pinha da *Araucária angustifolia* para biosorção de metais pesados de efluente industrial de galvanoplastia.** Dissertação de Mestrado – PUCRS, 2007.
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas.** 2.ed. v.1. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1989.

- SARDINHA, D. S.; CONCEIÇÃO, F.T.; SOUZA, A. D. G.; SILVEIRA, A.; DE JULIO, M.; GONÇALVES, J. C. S. J. **Avaliação da qualidade da água e autodepuração do ribeirão do meio, Leme (SP)**. Eng. sanit. ambient.13, 329-338, 2008.
- SCAPIN, M. A. **Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): Ensaios em argilominerais**. Dissertação de Mestrado – USP, 2003.
- SCHÖLLHORN, R. **Progress in Intercalation Research**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994.
- SCHULTHESS, C. P.; HUANG, C. P. **Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals**. Soil Science Society America Journal. 54, 679-688, 1990.
- SEDUMEDI, H. N.; MANDIWANA, K. L.; NGOBENI, P.; PANICHEV, N. **Speciation of Cr(VI) in environmental samples in the vicinity of the ferrochrome smelter**. Journal of Hazardous Materials. 172, 1686 –1689, 2009.
- SHAH, P.; STREZOV, V.; PRINCE, K.; NELSON, P. F. **Speciation of As, Cr, Se and Hg under coal fired power station conditions**. Fuel. 87, 1859–1869, 2008.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2ª Ed. Oxford University Press, Oxford. 1994. *Apud* KOTAŠ e STASICKA, 2000.
- SILVA, A. A.; PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Caracterização de duas argilas esmectíticas do município de Boa Vista-PB/Sítio Juá**. 17º CBECIMat, 2006.
- SILVA, E. A.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. G.; FILHO, L. C.; GUIRARDELLO, R. **Biosorption of binary mixtures of Cr(III) and Cu(II) ions by Sargassum sp**. Brazilian Journal Of Chemical Engineering. 20, 3, 213-227, 2003.
- SILVA, R. A. B.; EIRAS, S. P. **Estudo da Especificação de Cromo Empregando o Sistema Água-etanol-clorofórmio e acetilacetona**. Universidade Federal de Uberlândia - Instituto de Química, 2006.
- SILVEIRA, A. **Desenvolvimento de metodologia para determinação do coeficiente de transferência térmica na interface água-ar**. Dissertação de Mestrado - EESC, USP, São Carlos, 1999.
- SIRINAWIN, W.; WESTERLUND, S. **Analysis and storage of sample for chromium determination in seawater**. Analytica Chimica Acta. 356, 35 – 40, 1997.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 989-998, 2006.
- SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. *Apud* ZANELLO S., 2006.
- SPERLING, M.; YIN, X.; WELZ, B. **Differential determination of chromium (VI) and total chromium in natural waters using flow injection on-line separation and preconcentration electrothermal atomic absorption spectrometry**. Analyst. 117, 629-635, 1992.
- SPOSITO, G. **The chemistry of solis**. New York: Oxford University Press, 1989.
- TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. 2ª ed. New York: Dekker, 1993.
- TARLEY R. T.; ARRUDA A. Z. **Adsorventes naturais: Potencialidades e aplicações da esponja natural (luffa cylindrica) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório**. Revista Analytica. 25-31, 2003.
- THEMELIS, D.G.; KIKI, F.S.; ECONOMOU, A. **Flow injection direct spectrophotometric assay for the speciation of trace chromium(III) and chromium(VI) using chromotropic acid as chromogenic reagent**. Talanta. 69, 615–620, 2006.

- TRIANAFYLLOU, S.; CHISTODOULOU, E.; NEOU-SYNGOUNA, P. **Removal of nickel and cobalt from aqueous solution by Na-activated bentonite.** *Clays and Clay Minerals*. 47, 5, 567-572, 1999. *Apud* CHUI, Q.S.H., 2005.
- UEDA, J.; SATOH, H.; KAGAYA, S. **Determination of chromium(III) and chromium(VI) by graphite-furnace atomic absorption spectrometry after coprecipitation with hafnium hydroxide.** *Analytica Science*. 13, 613 - 617, 1997.
- UNEP - United Nations Environment Programme, International Labour Organisation & World Health Organization. **International Programme on Chemical Safety - Environmental Health Criteria 61 – Chromium.** Finland: World Health Organization, 1988.
- VALDIVIEZO, E.V. **Caracterização e processamento de vermiculitas para fluídos de perfuração de petróleo.** Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo. Rio de Janeiro: CETEM, 2004.
- VOGEL, A.I. **Análise Inorgânica Quantitativa.** 4<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1986.
- VOGEL, A.I. **Química Analítica Qualitativa.** 5<sup>a</sup> ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.
- WHO. **Assessing human health risks of chemicals: derivation of guidance values for health based exposure limits.** Geneve: WHO, 1994.
- WYPYCH, F. **Clay surfaces – Fundamentals and applications.** Amsterdam: Elsevier/Academic Press, 2004.
- WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. **Chemistry of intercalation and modification of surfaces of layered compounds.** *Metals Mat. Proc.* 17, 261-274, 2005.
- ZANELLO, S. **Caracterização mineralógica e avaliação dos teores de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb dos solos do entorno do Aterro Sanitário da Caximba em Curitiba (PR).** Dissertação de Mestrado – UFPR, 2006
- ZHANG, N.; SULEIMAN, J. S.; HE, M.; HU, B. **Chromium(III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection.** *Talanta*. 75, 536–543, 2008.
- ZHU, X.; JIANG, Z.; LI, M. **Cloud point extraction for speciation of chromium in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry.** *Water Research* 39, 589 – 595, 2005.
- ZOU, A. M.; TANG, X. Y.; CHEN, M. L.; WANG, J. H. **Preconcentration and speciation of chromium in a sequential injection system incorporating dual mini-columns coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry.** *Spectrochimica Acta*. 63, 607–611, 2008.